

**Arylcalciumhalogenide:
Synthesen, Eigenschaften, Strukturen
und Anwendungen in der anorganischen Synthese**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigt vom Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemiker Martin Gärtner
geboren am 29.03.1980 in Blankenburg (Harz)

2008

Dissertation eingereicht am: 21.01.2008

Gutachter:

1. Prof. Dr. Matthias Westerhausen, Jena

2. Prof. Dr. Dirk Walther, Jena

3. Prof. Dr. Karin Ruhlandt-Senge, Syracuse

Tag der öffentlichen Verteidigung: 12.03.2008

Meiner Frau Cecília

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von März 2006 bis Februar 2008 mit einem Chemiefonds-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie (FCI) unter dem Projekttitel

**Synthese, Charakterisierung und Anwendungen
von „schweren Grignard-Verbindungen“**

Förderungsnummer 177070

großzügig gefördert. Hierfür bin ich Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen und Herrn Prof. Dr. Dirk Walther für ihre Hilfsbereitschaft bei der Antragstellung sowie dem Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI) für die Gewährung dieses Stipendiums zu besonderem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	8
I. Einleitung	10
1. Geschichtlicher Abriss der Organocalciumchemie	10
2. Geschichtlicher Abriss der Chemie der Calciumamide.....	17
3. Geschichtlicher Abriss der Chemie der Calciumphosphanide	19
4. Herausforderungen der Organocalciumchemie	20
5. Aufgabenstellung.....	22
II. Gang der Untersuchungen.....	24
1. Aktivierung von Calcium	24
2. Arylcalcium-Verbindungen	26
2.1. Arylcalciumhalogenide.....	26
2.1.1. Synthesen.....	26
2.1.2. Chemische Eigenschaften.....	29
2.1.3. Spektroskopische Charakterisierung	33
2.1.4. Molekülstrukturen	35
2.2. Arylcalciumhalogenide mit heteroatomsstituierter Arylgruppe	45
2.2.1. Synthesen.....	45
2.2.2. Spektroskopische Charakterisierung	46
2.2.3. Chemische Eigenschaften.....	48
2.3. Arylcalciumamide	52
2.3.1. Synthesen.....	52
2.3.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung.....	55
2.3.3. Molekülstrukturen	56
2.4. Organoerdalkalimetallphosphanide	61
2.4.1. Synthesen.....	61
2.4.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung.....	62
2.4.3. Molekülstrukturen	63
2.5. Diarylcalcium-Verbindungen	67
2.5.1. Syntheseveruche	67

2.5.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung.....	69
2.5.3. Molekülstruktur von $[\{\text{CaPh}_2(\text{OEt}_2)\}_4\cdot\{\text{CaO}(\text{OEt}_2)\}]$	69
2.6. Arylcalcium-Verbindungen durch dirigierte <i>ortho</i> -Metallierung	73
2.6.1. Synthese.....	73
2.6.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung.....	74
2.6.3. Molekülstruktur von $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\mu\text{-}2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3\text{Ca}(\text{thf})\text{I}]$	75
2.7. NMR-Daten der Arylcalcium-Verbindungen	77
3. Erdalkalimetall-bis-amide	79
3.1. Kalium-(diphenylamide) und -(phenylamide).....	79
3.1.1. Synthesen.....	80
3.1.2. Spektroskopische Charakterisierung	82
3.1.3. Molekülstrukturen	82
3.2. Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide).....	88
3.2.1. Synthesen.....	88
3.2.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung.....	91
3.2.3. Molekülstrukturen	92
3.3. Erdalkalimetall-bis-(phenylamide).....	99
3.3.1. Synthesen.....	99
3.3.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung.....	102
3.3.3. Molekülstrukturen	104
3.4. NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-amide	119
4. Erdalkalimetall-bis-phosphanide	121
4.1. Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide)	121
4.1.1. Synthesen.....	121
4.1.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung.....	124
4.1.3. Molekülstrukturen	127
4.2. Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide)	141
4.2.1. Synthesen.....	141
4.2.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung.....	143
4.2.3. Molekülstrukturen	147
4.3. NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-phosphanide.....	153
5. Weiterführende Betrachtungen.....	156
5.1. Alkylcalciumhalogenide.....	156
5.2. Arylverbindungen des Strontiums und des Bariums	156

III. Zusammenfassung	158
IV. Experimenteller Teil.....	162
V. Literaturverzeichnis	165
Anhang	176
Publikationen.....	177
Danksagung	180
Lebenslauf	181
Selbstständigkeitserklärung	183

Abkürzungsverzeichnis

{ ¹ H}	protonenentkoppeltes NMR-Spektrum
Äq	Äquivalente
Bu	Butyl
COSY	correlation spectroscopy
Cp	Cyclopentadienid
<i>d</i>	Bindungslänge
Dipp	2,6-Di- <i>i</i> -propylphenyl
DME	als Lösungsmittel verwendetes 1,2-Dimethoxyethan
dme	koordiniertes 1,2-Dimethoxyethan
DX	kokristallisiertes <i>oder</i> als Lösungsmittel verwendetes 1,4-Dioxan
dx	koordiniertes 1,4-Dioxan
Et	Ethyl
Et ₂ O	kokristallisierter <i>oder</i> als Lösungsmittel verwendeter Diethylether
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
<i>i</i>	ipso <i>oder</i> iso
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
KoZ	Koordinationszahl
<i>m</i>	meta
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	normal
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	ortho
Odpp	2,6-Diphenylphenolat
OE _t ₂	koordinierter Diethylether
<i>p</i>	para
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
ppm	parts per million

R	organische Gruppe
<i>s</i>	sekundär
<i>t</i>	tertiär
THF	kokristallisiertes <i>oder</i> als Lösungsmittel verwendetes Tetrahydrofuran
thf	koordiniertes Tetrahydrofuran
thp	koordiniertes Tetrahydropyran
Tipp	2,4,6-Tri- <i>i</i> -propylphenyl
tmeda	koordiniertes <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
δ	chemische Verschiebung
θ	Bindungswinkel

I. Einleitung

1. Geschichtlicher Abriss der Organocalciumchemie

Die Organometallchemie der Alkalimetalle nahm ihren Anfang Mitte des 19. Jahrhunderts, als *Frankland* 1847 Kalium^[1] und ein Jahr später Zink^[2] mit Iodethan umsetzte. Da die erhaltenen Verbindungen heftig mit Sauerstoff und Wasser reagierten, mussten sie in einer Inertgasatmosphäre gehandhabt werden, die aus Wasserstoff bestand. Einige Jahre später gelang *Wanklyn*^[3] die Synthese der ersten Ethylmagnesium-Verbindungen.

Im Jahr 1900 stellte *Grignard*^[4, 5] seine Entdeckung vor, dass sich Organomagnesium-halogenide leicht durch Direktsynthese (Insertion von Magnesium in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung) aus Organohalogen-Verbindungen und Magnesiummetall in Diethylether erhalten lassen, wofür er 1912 mit dem Nobel-Preis ausgezeichnet wurde^[6]. Seitdem begann eine rasante Entwicklung der Organomagnesiumchemie^[7, 8, 9, 10] einerseits und zum anderen konnten mit den *Grignard*-Reagenzien enorme Fortschritte auf den Gebieten der Hauptgruppenelement- und der Übergangsmetallchemie^[11] gemacht werden. Der Grund dafür ist, dass sich insbesondere die metallorganischen Verbindungen des Lithiums und die des Magnesiums unter anderem als sehr effektive und vielseitig einsetzbare, starke Basen und Nukleophile, aber auch als Alkyl- und Arylübertragungs-Reagenzien^[3, 11, 12, 13, 14, 15] in der organischen und anorganischen Chemie eignen. Dank dieser Eigenschaften zählen die *Grignard*-Reagenzien heute wahrscheinlich zu den im modernen Syntheselabor am meisten verwendeten metallorganischen Verbindungen.

Die organische Chemie der schweren Erdalkalimetalle (dazu zählen Calcium, Strontium und Barium, das radioaktive Radium soll nicht betrachtet werden) fand im Gegensatz dazu trotz zahlreicher Versuche deutlich weniger Interesse. Erste Versuche wurden 1905 von *Beckmann*^[16] eingeleitet. Unter dem Titel „Einige Anwendungen von metallischem Calcium“ publizierte er die Direktsynthese von Phenylcalciumiodid aus Calciumspänen und Iodbenzol in Diethylether. Der Nachweis, dass tatsächlich eine Organocalcium-Verbindung entstanden war, gelang ihm durch anschließende Carboxylierung und Nachweis der gebildeten Benzoesäure. Außerdem lieferte die Addition an Benzaldehyd Diphenylmethanol.

In der Hoffnung, reaktivere Verbindungen als die Grignard-Reagenzien zu entwickeln, untersuchten *Glacet* ^[17] und besonders *Gilman et al.* ^[18, 19, 20, 21, 22, 23] die Gebiete der Dialkyl-, Alkylhalogen- und Arylhalogen-Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts eingehender. Die meisten Versuche blieben jedoch ohne Erfolg. Problematisch gestaltete sich zum einen die Synthese, da die Erdalkalimetalle nur wenig reaktiv und die hergestellten Verbindungen zum Teil thermisch instabil waren. Zum anderen erwiesen sich zahlreiche Reaktionsprodukte in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als extrem schwer löslich. Deshalb waren es nicht zuletzt die, so vermutete man, eingeschränkten Verwendungsmöglichkeiten, die wenig Optimismus dafür erweckten, diese Chemie weiter zu verfolgen. *Cotton* und *Wilkinson* ^[24] fanden dafür die Worte: „The organic compounds of calcium, strontium and barium are relatively obscure and of little utility...“

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelte sich das Gebiet der Organoerdalkalimetallchemie zunächst nur sehr langsam weiter. Angeregt durch die Entdeckung des Ferrocens am Anfang der 1950-er Jahre konnte das Calciocen 1956 durch *Ziegler et al.* ^[25] aus Calciumacetylenid und Cyclopentadien synthetisiert werden, Strontiocen und Bariocen folgten 1961 von *Fischer et al.* ^[26]. Erst 1974 konnten *Zerger* und *Stucky* ^[27] durch Röntgenstrukturanalyse die polymere Struktur des Calciocens, $[\text{Cp}_2\text{Ca}]_\infty$ (**I**), aufklären. Diese sollte für die kommenden zwölf Jahre die erste und einzige Festkörperstruktur einer schweren Organoerdalkalimetall-Verbindung bleiben.

Ausgelöst durch diese Entdeckung entstand ab Mitte der 80-er Jahre des vorigen Jahrhunderts eine ausgedehnte Metallocenchemie der schweren Erdalkalimetalle, was auch darauf zurückzuführen ist, dass sich Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie zu etablierten Analysemethoden entwickelten. In den folgenden 20 Jahren wurde die Literatur durch Molekülstrukturen und NMR-spektroskopische Daten von zahlreichen Cyclopentadienid-Komplexen der schweren Erdalkalimetalle bereichert. Neben der Arbeitsgruppe von *Boncella* ^[28] machten sich auf diesem Gebiet besonders *Hanusa et al.* ^[29, 30, 31, 32, 33, 34] und *Jutzi et al.* ^[35, 36, 37, 38] verdient. Zur Synthese dieser Verbindungen kam vorwiegend die Salzmetathese zum Einsatz, die von den Erdalkalimetalldihalogeniden und den entsprechenden Kalium-(cyclopentadieniden) ausgeht. Letztlich gelang es mit dem wachsenden Verständnis dieser Verbindungsklasse, insbesondere der Synthese und der Veränderung der Eigenschaften, Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums zugänglicher und für nachfolgende Synthesen interessanter zu machen.

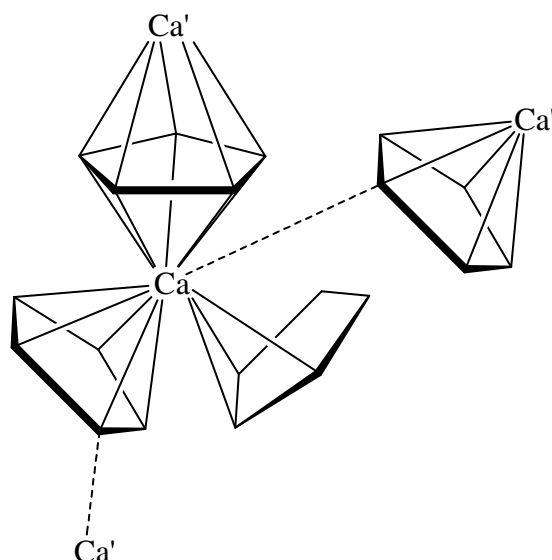


Abb. 1: Schematische Darstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von $[\text{Cp}_2\text{Ca}]_\infty$ (**I**). Jedes Calciumatom ist von vier Cyclopentadienid-Gruppen umgeben, davon sind zwei η^5 -gebunden, eine ist η^3 -gebunden und die vierte ist σ -gebunden. Die Cyclopentadienid-Anionen sind als einfache Fünfringe gezeichnet, Fehlordnungen wurden nicht berücksichtigt. Die angrenzenden Calciumatome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Parallel zur Entwicklung der Metallocenchemie erschienen regelmäßig Veröffentlichungen von Arbeitsgruppen, die sich mit der Synthese von Calcium-Kohlenstoff- σ -Bindungen auseinandersetzten. Eingeleitet wurden diese Arbeiten mit einer Veröffentlichung von *Bryce-Smith* und *Skinner* ^[39] im Jahr 1963, die durch Direktsynthese zahlreiche Alkyl- und Arylcalciumhalogenide erhalten und einige Anwendungen aufzeigen konnten. Ihnen gelangen beispielsweise die Addition von Phenylcalciumiodid an Carbonylverbindungen und Pyridin, die *ortho*-Metallierung von Anisol und ein Calcium-Brom-Austausch an 1-Bromnaphthalin. Die Reaktivität von Alkylchloriden und -iodiden gegenüber Calcium wurde auch von *Masthoff et al.* ^[40, 41] untersucht.

Die Zeit von 1970 bis 1990 wurde besonders von den beiden japanischen Arbeitsgruppen *Kawabata et al.* und *Mochida et al.* geprägt. *Kawabata* konnte viele Alkyl- und Arylcalciumhalogenide durch Direktsynthese in Tetrahydrofuran ^[42] und in Kohlenwasserstoffen ^[43] erhalten, selbst die Herstellung des hochreaktiven und thermisch sehr instabilen Methylcalciumiodids ^[44] gelang ihm. Das Funktionieren dieser Reaktion und die erhaltenen hohen Ausbeuten führte er auf die Verwendung von sehr reinem Calcium zurück, jedoch wurden die Reaktionsprodukte nicht in Substanz isoliert. *Mochida* ^[45, 46] hingegen erhielt Arylcalciumhalogenide in Folge von Kokondensationen aus sehr feinen

Calciumpartikeln und Arylfluoriden, -chloriden und -bromiden, die nur durch Reaktionen mit Chlorsilanen, Ketonen und Nitrilen charakterisiert werden konnten. Organocalcium-Verbindungen wurden in dieser Zeit auch von der russischen Arbeitsgruppe um *Kocheshkov* ^[47, 48, 49] untersucht. Sie waren in der Lage, Diarylcalcium-Verbindungen in Tetrahydrofuran aus Diarylquecksilber und amalgamiertem Calcium in Folge einer Transmetallierung zu erhalten. Später konnten *Bickelhaupt et al.* ^[50] durch Einbau eines Arylfragments in einen Kronenether die Phenylcalcium-Verbindung 2-(Phenylcalcio)-1,3-xylylen-[18]krone-5 erhalten. Diese Verbindung wies eine bessere thermische Beständigkeit auf, sie ließ sich jedoch auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit nur durch Derivatisierung charakterisieren. Diese Ergebnisse verliehen der Organometallchemie der schweren Erdalkalimetalle Aufwind, den *Eisch* und *King* ^[51] mit den folgenden Worten charakterisierten: „The derivatives of calcium, strontium, and barium have received only sporadic attention, but recently refined preparative methods may signal promising developments, especially for the potentially useful organocalcium reagents.“

Jedoch wirkte sich nachteilig aus, dass die synthetisierten Verbindungen nur spärlich charakterisiert wurden. Die durchgeführten analytischen Untersuchungen beschränkten sich in der Regel auf acidimetrische Titrations, Additionen an Carbonylverbindungen oder gaschromatografische Untersuchungen der Hydrolyseprodukte. Strukturelle und spektroskopische Daten fehlen in der Literatur zu diesem Zeitpunkt nahezu vollständig. Eine umfassende Zusammenstellung der bis dahin erzielten Fortschritte wurde von *Gowenlock* und *Lindsell* ^[52] durchgeführt.

Aufsehen erregte im Jahr 1991 eine Mitteilung von *Lappert et al.* ^[53], in der die erste Molekülstruktur einer Organocalcium-Verbindung mit Calcium-Kohlenstoff- σ -Bindung beschrieben wurde. Die Verbindung $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{dx})_2$ (**II**) konnte durch Kokondensation aus Calcium und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ bei 77 K und anschließender Kristallisation aus 1,4-Dioxan erhalten werden.

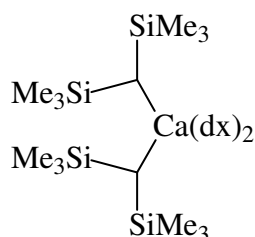


Abb. 2: Schematische Darstellung von $\text{Ca}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{dx})_2$ (**II**).

1997 erhielten *Eaborn et al.* ^[54] lösungsmittelfreies $\text{Ca}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (**III**) durch Salzmetathese aus Calciumdiiodid und $\text{KC}(\text{SiMe}_3)_3$ in Benzol, das schematisch in Abbildung 3 gezeigt ist.

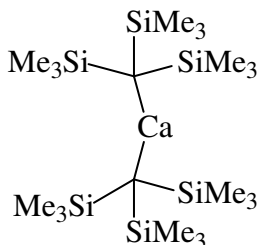


Abb. 3: Schematische Darstellung von $\text{Ca}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (**III**).

Die Trimethylsilyl-Substituenten erfüllen in diesen beiden Beispielen drei wichtige Funktionen. Zum einen bewirken sie eine verbesserte Löslichkeit der metallorganischen Verbindung in organischen Lösungsmitteln, zweitens schirmen sie die reaktive Calcium-Kohlenstoff-Bindung sterisch ab und drittens tragen sie zur besseren Stabilisierung der negativen Ladungen an den Kohlenstoffatomen bei.

In der Folgezeit konnten viele spektroskopische Informationen und Strukturdaten über Organocalcium-Verbindungen gewonnen werden. 1996 gelang *Burkey und Hanusa* ^[55] die Synthese des ersten heteroleptischen Calcium-Acetylenid-Komplexes $[(i\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})\text{Ca}(\mu\text{-C}\equiv\text{CPh})(\text{thf})_2]_2$, indem sie Phenylacetylen mit $(i\text{Pr}_4\text{C}_5\text{H})\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{thf})$ deprotonierten. Drei Jahre später erhielten *Ruhlandt-Senge et al.* ^[56] den ersten homoleptischen Calcium-Acetylenid-Komplex $\text{Ca}[\text{C}\equiv\text{CSiPh}_3]_2$ ([18]krone-6) und *Hanusa et al.* ^[57] die erste homoleptische Calcium-Allyl-Verbindung $\text{Ca}[\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH})_3\text{SiMe}_3]_2(\text{thf})_2$.

Das Gebiet der Benzylcalcium-Verbindungen wurde ab dem Jahr 2000 intensiv von *Harder* und Mitarbeitern untersucht. Diese leicht aus Calciumdiiodid und den entsprechenden Benzylkalium-Verbindungen zugänglichen Substanzen lassen sich beispielsweise für die anionische Polymerisation von Styrol verwenden ^[58]. In Abbildung 4 ist Dibenzylcalcium $(\text{thf})_4$ (**IV**) ^[59] als einfachster Vertreter dieser Verbindungsklasse schematisch dargestellt. Substituenten an der Phenylgruppe, wie Trimethylsilyl-, *t*-Butyl- ^[59] und Dimethylamino-Gruppen ^[60] sind möglich, wobei die Benzylanionen in einigen Fällen zusätzlich *side-on* an das Calciumatom koordiniert sind ^[61]. *Knapp und Müller* ^[62] berichteten 2001 über die Synthese der tetranuklearen, α -Diphenylphosphanyl-substituierten Benzylcalcium-Verbindung $[(\text{CH}\{\text{PPh}_2\}\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-O})\text{Ca}(\text{thf})]_4$.

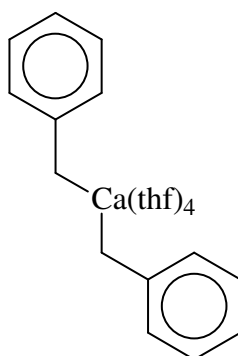


Abb. 4: Schematische Darstellung von $\text{Ca}[\text{CH}_2\text{Ph}]_2(\text{thf})_4$ (**IV**).

Im Jahr 2005 publizierten *Niemeyer et al.* ^[63] die strukturelle Charakterisierung der ersten Arylcalcium-Verbindung $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ca}[(2,6\text{-Mes}_2\text{Ph})\text{-N}_3\text{-(2-TippPh)}](\text{thf})$ (**V**), die sie aus $\text{Hg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ und Calcium durch Transmetallierung und anschließender Deprotonierung eines Triazens mit intermediär gebildetem $\text{Ca}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ erhielten. Der sterisch sehr anspruchsvolle Triazenid-Ligand gewährleistet dabei eine sehr wirkungsvolle intramolekulare Abschirmung der reaktiven Calcium-Kohlenstoff- σ -Bindung, so dass diese Verbindung ohne Zersetzung einige Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt werden kann. Abbildung 5 zeigt diese Verbindung schematisch.

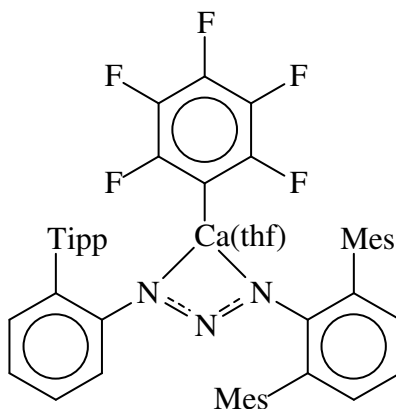


Abb. 5: Schematische Darstellung von $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Ca}[(2,6\text{-Mes}_2\text{Ph})\text{-N}_3\text{-(2-TippPh)}](\text{thf})$ (**V**). Zusätzlich existiert noch eine π -Wechselwirkung zwischen dem Calciumatom und einer 2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe, die nicht mit eingezeichnet ist.

Im gleichen Jahr erschienen die Strukturen von zwei Clusterverbindungen, deren Hauptstrukturelement ein Tetraeder aus Calciumatomen mit einem im Zentrum befindlichen Oxidion darstellt. Durch die Reaktion von Calciumdiiodid mit

K[2,6-(MeO)₂C₆H₃] versuchten *Ruspic* und *Harder* ^[64], homoleptisches Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)-calcium herzustellen, jedoch erhielten sie in Folge von ablaufenden Etherspaltreaktionen die vierkernige Käfigverbindung [{2,6-(MeO)₂C₆H₃}₆Ca₄O]. *Westerhausen et al.* ^[65] isolierten bei der versuchten Direktsynthese von Phenylcalciumiodid in THF die Verbindung [{PhCaI(thf)₂}₃·{CaO(thf)}] (**VI**), die schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist.

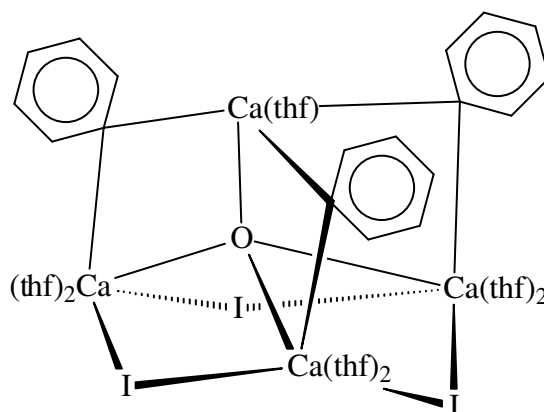


Abb. 6: Schematische Darstellung des Clusters [{PhCaI(thf)₂}₃·{CaO(thf)}] (**VI**). Die Calciumatome besetzen die Ecken eines Tetraeders, das Sauerstoffatom befindet sich in dessen Zentrum. Drei Phenylgruppen verbrücken das apikale Calciumatom mit je einem basalen Calciumatom, drei Iodatome verbrücken jeweils zwei basale Calciumatome miteinander.

In nachfolgenden Arbeiten berichteten *Westerhausen et al.* über die Direktsynthesen von 2,4,6-Trimethylphenylcalciumiodid(thf)₄ ^[66], 4-Methylphenylcalciumiodid(thf)₄ und Phenylcalciumiodid(thf)₄ ^[67] in guten Ausbeuten. Außerdem gelang die Synthese und Charakterisierung der ersten bimetallischen Arylcalcium-Verbindung Me₂Si[C₆H₄CaI(thf)₄]₂ ^[68].

Während sich die Organocalciumchemie besonders in den letzten Jahren rasant entwickelte ^[33, 69, 70, 71, 72, 73], gibt es in der Literatur nur sehr wenige Beispiele für gut charakterisierte Arylstrontium- ^[74] und Arylbarium-Verbindungen ^[75, 76]. Eingehend wurden die beiden Komplexe (C₆F₅)Sr[(2,6-Mes₂Ph)-N₃-(2-TippPh)] und (C₆F₅)Ba[(2,6-Mes₂Ph)-N₃-(2-TippPh)] von *Niemeyer et al.* ^[63] untersucht, die analog zu Verbindung **V** aufgebaut sind und anstatt des THF-Liganden eine zusätzliche Metall-Aren- π -Wechselwirkung aufweisen.

2. Geschichtlicher Abriss der Chemie der Calciumamide

An dieser Stelle soll noch kurz auf die geschichtliche Entwicklung der Chemie einfacher Calciumamide eingegangen werden, wobei sich diese Darstellung auf Wasserstoff, Trimethylsilyl- und einfache Arylgruppen als Substituenten an den Stickstoffatomen beschränkt.

Die Erforschung der Erdalkalimetallamide lässt sich bis in das Jahr 1963 zurückverfolgen, als *Juza et al.* beobachteten, dass Strontium und Barium in flüssigem Ammoniak innerhalb weniger Tage quantitativ die Amide $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$ ^[77] und $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ ^[78] bilden, deren Festkörperstrukturen mittels Pulverdiffraktometrie aufgeklärt werden konnten. Während Calcium erst innerhalb mehrerer Monate vollständig mit Ammoniak reagiert ^[77], ist Magnesium-bis-amid aus Magnesiumnitrid und Ammoniak bei 350 °C und einem Druck von zehn Bar zugänglich ^[79].

1964 synthetisierten *Utke und Sanderson* ^[80] zahlreiche Calcium-Amin-Komplexe aus in flüssigem Ammoniak gelöstem Calcium und verschiedenen Aminen, darunter auch Diphenylamin. Die außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, teilweise sogar pyrophoren Substanzen waren in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Im gleichen Jahr konnten *Issleib und Deylig* ^[81] durch die Metallierung von Diphenylamin mit Diethylmagnesium Magnesium-bis-(diphenylamid) erhalten. Weitere Versuche, Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) herzustellen, unternahm *Fröhlich* ^[82] 1975, als er Kalium-(diphenylamid) mit Magnesiumdibromid, Calcium-, Strontium- und Bariumdiiodid umsetzte. Er isolierte die kristallinen 1,4-Dioxan-Addukte der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide), konnte aber neben der Bestimmung des Metallgehalts keine weitere Charakterisierung vornehmen.

Die vergleichsweise einfach zugänglichen und in organischen Lösungsmitteln deutlich besser löslichen Erdalkalimetall-bis-[bis-(trimethylsilyl)-amide], von denen das Calcium-bis-[bis-(trimethylsilyl)-amid](thf)₂ schematisch in Abbildung 7 gezeigt ist, wurden von *Westerhausen* ^[83, 84] hergestellt und strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert. Als Zugangsweg bietet sich die Transmetallierung aus den Erdalkalimetallen und Quecksilber- ^[85] und Zinnamiden ^[86, 87] an. Ebenfalls geeignet sind die Metallierung von Bis-(trimethylsilyl)-amin ^[88, 89, 90, 91] oder Salzmetathesen von Halogeniden ^[92, 93], Alkoxiden ^[94] und Triflaten ^[95] mit Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid).

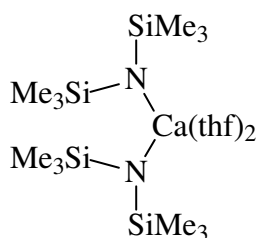


Abb. 7: Schematische Darstellung von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ (**VII**).

Der von *Ruhlandt-Senge et al.* durchgeführte Ersatz einer Trimethylsilyl-Gruppe durch eine sterisch anspruchsvolle 2,4,6-Trimethylphenyl-^[96] oder eine 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe^[97] ergibt gut lösliche und mononuklear aufgebaute Erdalkalimetall-bis-(aryl-[trimethylsilyl]-amide). Die Magnesium-Verbindungen sind durch Metallierung des entsprechenden Amins mit Di-*n*-butylmagnesium zugänglich. Die Calcium-Verbindung **VIII**, die schematisch in Abbildung 8 gezeigt ist, lässt sich aus Calciumdiodid und Kalium-([2,4,6-trimethylphenyl]-[trimethylsilyl]-amid) durch Salzmetathese erhalten, während die Strontium- und Barium-Derivate durch direkte Metallierung des Amins in THF hergestellt werden können.

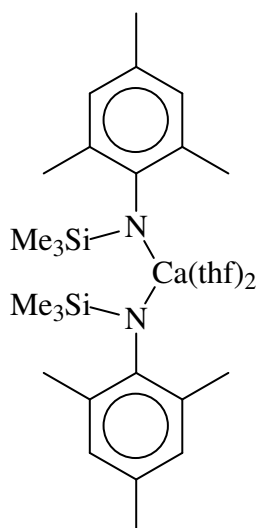


Abb. 8: Schematische Darstellung von $\text{Ca}[\text{N}(\text{Mes})(\text{SiMe}_3)]_2(\text{thf})_2$ (**VIII**).

3. Geschichtlicher Abriss der Chemie der Calciumphosphanide

Die geschichtliche Entwicklung der Chemie der Calciumphosphanide soll ebenfalls kurz unter besonderer Berücksichtigung von Derivaten mit Wasserstoff, Trimethylsilyl- und einfachen Arylgruppen als Substituenten an den Phosphoratomen dargestellt werden.

Erste Berichte über Erdalkalimetallphosphanide gehen auf das Jahr 1942 zurück, als *Ligoux*^[98] einfache Erdalkalimetall-bis-(phosphanide) durch Reaktion von Calcium und Strontium mit Phosphan in flüssigem Ammoniak herstellte und die erhaltenen Produkte analysierte. In den 60-er Jahren des vorigen Jahrhunderts konnten *Issleib* und *Deylig*^[81] Magnesium-bis-(diphenylphosphanid) aus Diphenylmagnesium und Diphenylphosphan durch Metallierung erhalten. *Masthoff* und Mitarbeitern^[99] gelang 1969 die Deprotonierung von Diphenylphosphan mit $(\text{Ph}_3\text{C})\text{CaCl}(\text{thf})_2$, wobei sie das heteroleptische $(\text{Ph}_2\text{P})\text{CaCl}$ isolieren konnten.

Hey et al.^[100] konnten 1987 aus $\text{Mg}(n\text{Bu})(s\text{Bu})$ und Phenylphosphan zunächst polymeres Magnesium-bis-(phenylphosphanid) erhalten, das sich mittels *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin in monomeres $\text{Mg}[\text{P}(\text{H})\text{Ph}]_2(\text{tmeda})$ (**IX**) überführen ließ und in Abbildung 9 schematisch dargestellt ist.

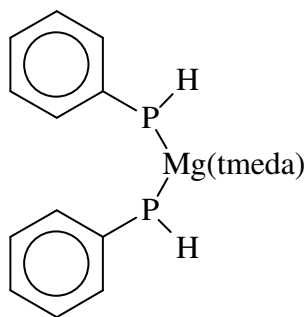


Abb. 9: Schematische Darstellung von $\text{Mg}[\text{P}(\text{H})\text{Ph}]_2(\text{tmeda})$ (**IX**).

In den 90-er Jahren des 20. Jahrhunderts konnten die Erdalkalimetall-bis-(bis-[trimethylsilyl]-phosphanide) mit deutlich besseren Löslichkeitseigenschaften von *Westerhausen et al.*^[83, 84] isoliert und charakterisiert werden, die durch Deprotonierung von $\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den entsprechenden Erdalkalimetall-bis-(bis-[trimethylsilyl]-amiden) zugänglich waren.

Karsch und Reisky ^[101] berichteten 1998 über den Komplex $[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)]_2\text{Ca}(\text{thf})_3$, in dem das Calciumatom von zwei zweizähligen Phosphanliganden koordiniert wird und die Koordinationszahl sieben aufweist.

Izod et al. konnten Anfang dieses Jahrhunderts eine Reihe von Phosphanid-Komplexen der schweren Erdalkalimetalle erhalten, indem sie CaI_2 , SrI_2 und BaI_2 mit $\text{K}[\text{P}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})]$ umsetzten, wobei das Anion mit dem Erdalkalimetall einen Chelat-Fünfring ausbildet. In Folge von Etherspaltreaktionen beobachteten sie im Fall von Calcium die Bildung von $[\{\text{P}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-O})\}\text{Ca}(\text{thf})]_4$ **X** ^[102], das schematisch in Abbildung 10 dargestellt ist. Das Strontium- und das Barium-Derivat ^[103] unterliegen keinen Etherspaltreaktionen, so dass die erwarteten Metatheseprodukte isoliert werden konnten. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei der Reaktion der Erdalkalimetalldiiodide mit $\text{K}[\text{P}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-NMe}_2)]$ erhalten ^[104].

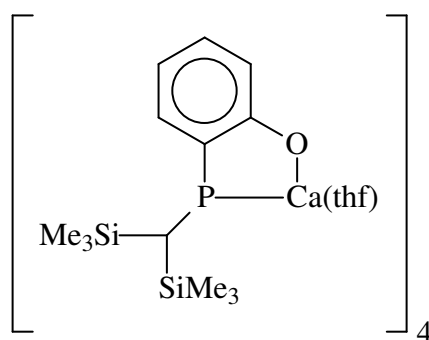


Abb. 10: Schematische Darstellung von $[\{\text{P}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-O})\}\text{Ca}(\text{thf})]_4$ (**X**).

Kürzlich gelang *Hill et al.* ^[105] die Synthese des heteroleptischen Calcium-Diphenylphosphanid-Komplexes $[\text{CH}\{\text{C}(\text{Me})\text{N-Dipp}\}_2]\text{Ca}(\text{PPh}_2)(\text{thf})$, der als Intermediat bei der katalytischen Hydrophosphanierung von aktivierten Alkenen diskutiert wird.

4. Herausforderungen der Organocalciumchemie

Betrachtet man die Entwicklung der Organocalciumchemie insgesamt, so lässt sich feststellen, dass sich diese Chemie im Vergleich zu der anderer Hauptgruppenelemente langsam entwickelt hat. Das ist zum einen darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Erdalkalimetallen Calcium, Strontium und Barium um vergleichsweise reaktionsträge Elemente handelt, sie sind deutlich weniger reaktiv als die Alkalimetalle und Magnesium

und müssen vor ihrer Verwendung aktiviert werden. Zum anderen sind die gebildeten Organocalcium-Verbindungen auf Grund der hohen Bindungspolarität und der hohen Nukleophilie der Carbanionen sehr reaktive, gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindliche Verbindungen, die teilweise in organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Dadurch können sich die Reaktionsprodukte nur sehr langsam bilden und dann entweder mit den Ausgangsstoffen (*Wurtz-* oder *Wurtz-Fittig-Reaktion*) oder mit dem Lösungsmittel (Etherspaltreaktionen) reagieren.

Bei einer erfolgreichen Synthesestrategie muss deshalb die Reaktivität der Erdalkalimetalle erhöht und zum anderen die Reaktivität der Organocalcium-Verbindungen herabgesetzt werden, was zum Beispiel durch sterische und elektronische Effekte der organischen Gruppen geschehen kann. Zur Erhöhung der Metallreaktivität findet man in der Literatur unter anderem folgende Konzepte:

- Lösen der Metalle in flüssigem Ammoniak^[80]
- Verwendung sehr reiner Metalle, die sich beispielsweise durch Vakuumdestillation erhalten lassen^[42, 43, 44]
- Vergrößerung der Oberfläche durch Amalgamierung^[47, 48, 49]
- Aktivierung über einen Anthracen-Calcium-Komplex (*Bogdanovic-Methode*)^[106]
- Kokondensation von Erdalkalimetallen mit Organohalogen-Verbindungen auf gekühlten Oberflächen^[45, 46, 53]
- Reduktion von Calciumdiiodid mit Kalium oder Lithiumbiphenylid (*Rieke-Methode*)^[107]

Auf die erste Aktivierungsmethode, der bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, soll im Folgenden etwas näher eingegangen werden, da die Ausgangsstoffe preiswert zur Verfügung stehen, der präparative Aufwand im Vergleich zu den anderen Methoden gering ist und die Verwendung von giftigem Quecksilber vermieden wird.

Wird Calcium in flüssigem Ammoniak gelöst, so bildet sich eine tiefblau gefärbte Lösung, die solvatisierte Calciumionen und Elektronen enthält^[108]. Entfernt man den Ammoniak langsam, so beginnt sich ein goldfarbener Feststoff abzuscheiden, die sogenannte Calciumbronze, für die *Moissan*^[109] 1898 die Formel $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ angab. *Kraus*^[110] stellte zehn Jahre später fest, dass $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4$ nur ein Intermediat bei dem Zerfall von ursprünglich vorliegendem Hexakis-(ammin)-calcium ist. Intensive thermodynamische Untersuchungen zu diesem System wurden von *Biltz* und *Hüttig*^[111] durchgeführt. Die 1970 von *Mammano*

und Sienko ^[112] durchgeführte Röntgenstrukturanalyse an $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ ergab, dass die Calciumatome eine kubisch-innenzentrierte Packung einnehmen, während die Ammoniakmoleküle jedes Metallatom oktaedrisch umgeben. Weiteres Entfernen des Ammoniaks im Vakuum führt zur Bildung von feinverteiltem, aktivem Calcium, das von *Westerhausen et al.* ^[65, 66, 67] bereits erfolgreich zur Direktsynthese von einigen Arylcalciumhalogeniden verwendet werden konnte.

5. Aufgabenstellung

Die bisher dargestellten Fakten zeigen, dass einige Organocalcium-Verbindungen bekannt sind, jedoch wurden viele von ihnen nur *in situ* hergestellt und direkt nach der Synthese weiterverarbeitet, so dass vergleichsweise wenige Vertreter spektroskopisch und insbesondere strukturell charakterisiert werden konnten. Außerdem stehen die bekannten Syntheserouten nur in begrenzter Zahl zur Verfügung und sind vielfach präparativ sehr aufwendig. Vornehmliches Ziel der durchgeführten Arbeiten war es, die empfindlichen Arylcalcium-Verbindungen in größerer Menge herzustellen und zu stabilisieren, um sie für die anorganische Synthesechemie interessant und nutzbar zu machen.

Im Einzelnen ergaben sich die folgenden Ziele:

1.) Arylcalciumhalogenide RCaX sollten durch Direktsynthese aus aktiviertem Calcium und verschiedenen Arylhalogeniden RX hergestellt werden. Durch die Variation von R und X auf der einen Seite und durch die Veränderung der Reaktionsparameter wie Lösungsmittel, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur andererseits sollte eine möglichst breite Palette an Substraten probiert, die Direktsynthese hinsichtlich ihrer Grenzen untersucht sowie optimale Reaktionsbedingungen und Umsätze ermittelt werden. Im Anschluss sollten die erhaltenen Verbindungen vorzugsweise strukturell und spektroskopisch charakterisiert und die chemischen Eigenschaften untersucht werden. Hierbei steht insbesondere ihre thermische und chemische Stabilität sowie die Aggregation im festen und gelösten Zustand im Vordergrund, um sie mit Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen vergleichen zu können.

2.) Neben der Variation von R in RCaX sollte auch das Halogenid-Anion X durch andere Anionen substituiert werden und der Einfluss auf die Eigenschaften dieser heteroleptischen

Arylcalcium-Verbindungen, insbesondere der auf die thermische Stabilität, untersucht werden. Als Anionen sollten dabei einfache, trimethylsilyl- und phenyl-substituierte Amide und Phosphanide zum Einsatz kommen, die über ihre Kaliumsalze im Sinne einer Salzmetathese eingeführt werden sollten.

3.) In nachfolgenden Versuchen sollte festgestellt werden, ob bei den Arylcalciumhalogeniden, -amiden und -phosphaniden ein *Schlenk*-analoges Gleichgewicht existiert und ob durch Beeinflussung der Gleichgewichtslage ein neuer Zugangsweg zu Diarylcalcium-Verbindungen, Calcium-bis-amiden und Calcium-bis-phosphaniden gefunden werden kann. Diese Verbindungen sollten ebenfalls möglichst vollständig, insbesondere auf ihre strukturellen, NMR-spektroskopischen und chemischen Eigenschaften hin untersucht werden.

4.) In weiterführenden Experimenten sollte einerseits versucht werden, durch Direktsynthese mit Halogenalkanen zu Alkylcalciumhalogeniden zu gelangen. Andererseits sollten alle angestellten Überlegungen auf die Metalle Strontium und Barium übertragen werden, um die chemischen und spektroskopischen Daten dieser Verbindungen mit denen der Arylcalcium-Verbindungen, Calcium-bis-amide und Calcium-bis-phosphanide vergleichen zu können.

II. Gang der Untersuchungen

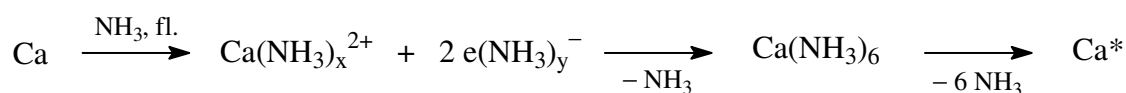
1. Aktivierung von Calcium

Zur Direktsynthese der Arylcalciumhalogenide wurde von käuflichem, granuliertem Calcium mit einer Reinheit von 99 % ausgegangen. Dieses wurde in einem Schlenk-Kolben zusammen mit Glaskugeln mit einem Durchmesser von 5 mm (ungefähr 50 g pro 1 g Calcium) vorgelegt (Abbildung 11a). Die Glaskugeln tragen zur Vergrößerung der Oberfläche des aktivierten Calciums bei, das sich während des Aktivierungsprozesses in einer dünnen Schicht auf ihnen abscheidet. Da der Kolben während der Reaktion mit dem Arylhalogenid geschüttelt wird, steht durch das ständige Aneinanderreiben der beschichteten Glaskugeln das Calcium stets mit neuer Oberfläche zur Verfügung.

Im nächsten Schritt wird in den Kolben Ammoniak bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ einkondensiert, wobei sich das Calcium innerhalb weniger Minuten auflöst. Dabei entsteht eine intensiv dunkelblaue Lösung von solvatisierten Calciumionen und Elektronen in flüssigem Ammoniak, die in Abbildung 11b zu sehen ist. Sobald sich das Calcium restlos gelöst hat, wird der Ammoniak im Vakuum entfernt, wobei sich im Kolben zunächst die goldfarbene Calciumbronze mit der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ bildet (Abbildung 11c).

Durch weiteres Evakuieren lässt sich auch der schwach koordinierte Ammoniak entfernen. Je nach Ansatzgröße verbleibt nach drei ($< 0,5\text{ g Ca}$) bis zehn ($> 5\text{ g Ca}$) Stunden im Vakuum ein graues, ammoniakfreies, sehr pyrophores Pulver im Kolben zurück, das sich teilweise auf den Glaskugeln und der Innenwand des Kolbens als silberfarbener Spiegel niederschlägt und in Abbildung 11d gezeigt ist. Hierbei handelt es sich um das aktivierte Calcium, das nun für Direktsynthesen verwendet werden kann.

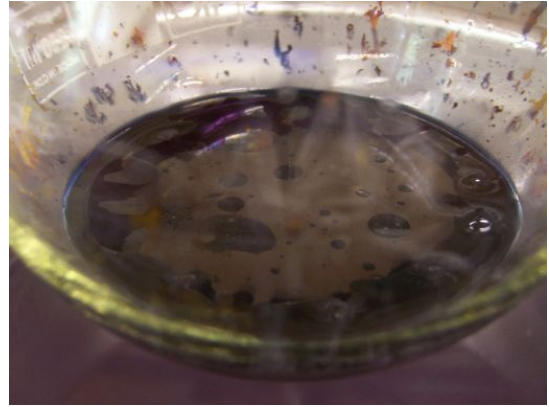
Für die vollständige Aktivierung ergibt sich die in Schema 1 angegebene Reaktionsgleichung.



Schema 1: Aktivierung von Calcium.



a



b



c



d

Abb. 11: Aktivierung von Calcium. a: Granuliertes Calcium und Glaskugeln in einem Kolben. b: In Ammoniak gelöstes Calcium. c: Calciumbronze. d: Aktiviertes Calcium nach vollständigem Entfernen des Ammoniaks.

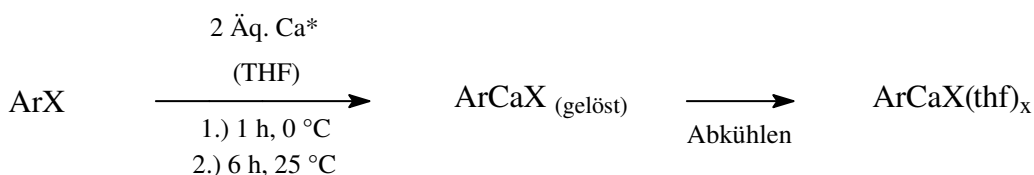
2. Arylcalcium-Verbindungen

2.1. Arylcalciumhalogenide

Nach den von *Fischer* durchgeführten Synthesen und Charakterisierungen von 2,4,6-Tri-methylphenylcalciumiodid(thf)₄ ^[66], 4-Methylphenylcalciumiodid(thf)₄ und Phenyl-calciumiodid(thf)₄ ^[67] wurde zunächst die Reaktivität weiterer Arylhalogenide gegenüber aktiviertem Calcium untersucht. In diesem Kapitel werden Arylcalciumhalogenide diskutiert, deren Arylgruppen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

2.1.1. Synthesen

Zu Darstellung der Arylcalciumhalogenide wurde aktiviertes Calcium bei 0 °C in THF suspendiert und mit einem halben stöchiometrischen Äquivalent des jeweiligen Arylhalogenids versetzt. Der Überschuss an aktiviertem Calcium soll einen möglichst vollständigen und schnellen Umsatz des Halogenarens bewirken, um eine Folgereaktion von unumgesetztem Halogenaren mit bereits gebildetem Arylcalciumhalogenid gemäß einer *Wurtz-Fittig-Reaktion* ^[113] zu vermeiden. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung eine Stunde bei 0 °C geschüttelt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere sechs Stunden bei dieser Temperatur geschüttelt. Der Schüttelvorgang bewirkt dabei, dass die mit Calcium bedeckten Glaskugeln aneinander reiben und dadurch ständig neue Calciumoberfläche für die oxidative Addition des Arylhalogenids zur Verfügung steht.



Schema 2: Allgemeine Synthese von Arylcalciumhalogeniden $\text{ArCaX}(\text{thf})_x$ aus aktiviertem Calcium Ca^* und den entsprechenden Halogenarenen ArX . In den meisten Fällen ist $x = 4$.

Nach der in Schema 2 dargestellten Reaktionsgleichung entstehen dabei in einigen Fällen rotbraun gefärbte Lösungen, die die entsprechenden Arylcalciumhalogenide in THF gelöst

enthalten. Zu deren Isolierung wurde das unumgesetzte Calcium durch Filtration abgetrennt und die erhaltenen Lösungen stark abgekühlt. Dabei ließen sich die Arylcalciumhalogenide in der Regel in Form ihrer Tetrakis-THF-Addukte als farblose kristalline Festkörper erhalten. Der Mechanismus dieser Reaktion sollte mit dem der *Grignard*-Reaktion eng verwandt sein ^[114, 115, 116, 117, 118, 119], so dass er an dieser Stelle nicht weiter untersucht wurde.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die verwendeten Edukte, die erhaltenen Produkte sowie die erzielten Umsätze der durchgeführten Synthesen zusammengefasst.

Edukt ArX	Produkt ArCaX(thf) _x	Umsatz
Iodbenzol	Phenylcalciumiodid(thf) ₄ (1)	93 % ^a
1 ^b	Phenylcalciumiodid(dme) ₂ (thf) (2)	-
Brombenzol	Phenylcalciumbromid(thf) ₄ (3)	71 % ^c
Chlorbenzol	keine Reaktion	< 5 %
Fluorbenzol	keine Reaktion	< 5 %
1-Iodnaphthalin	1-Naphthylcalciumiodid(thf) ₄ (5)	68 %
1-Bromnaphthalin	[1-Naphthylcalciumbromid(thf) ₃] ₂ (6)	52 % ^d
1-Chlornaphthalin	keine Reaktion	< 5 %
9-Iodanthracen	keine Reaktion	< 5 %
4-Iodbiphenyl	schnelle Zersetzung des Produkts	-
2'-Iod-2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-[1,1';3',1'']terphenyl	schnelle Zersetzung des Produkts	-
2'-Iod-4,4''-dimethyl-[1,1';3',1'']terphenyl	schnelle Zersetzung des Produkts	-

Tab. 1: Synthetisierte Arylcalciumhalogenide mit einer nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Arylgruppe. Der Umsatz wurde durch Titration eines hydrolysierten Aliquots mit 0,1 mol·l⁻¹ Salzsäure gegen Phenolphthalein bestimmt. ^{a)} Die Ausbeute an isoliertem PhCaI(thf)₄ beträgt 64 %. Nach drei Stunden Reaktionszeit bei 0 °C erhält man mit 0,7 Äquivalenten Iodbenzol einen Umsatz von 70 % ^[67]. ^{b)} **1** wurde aus DME umkristallisiert. ^{c)} Nach drei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhält man mit 0,7 Äquivalenten Brombenzol einen Umsatz von 50 %. ^{d)} Die Ausbeute an isoliertem [1-NaphCaBr(thf)₃]₂ beträgt 29 %.

Zuerst wurde die Reaktion von aktiviertem Calcium mit Iodbenzol wiederholt. Erhalten wurden farblose, trübe Kristalle von Phenylcalciumiodid(thf)₄ (**1**) bei -90 °C. Die zu Biphenyl führende *Wurtz-Fittig*-Reaktion findet unter den gewählten Reaktionsbedingungen nur in sehr geringem Umfang statt. Durch Optimierung der Reaktionsparameter konnte dabei der Umsatz von 80 % ^[65] auf 93 %, die Ausbeute an festem **1** von

46 % ^[65] auf 64 % gesteigert werden. Wird **1** aus dem chelatbildenden DME bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert, so erhält man Phenylcalciumiodid(dme)₂(thf) (**2**), dessen Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Als nächstes stellt sich die Frage, wie sich aktiviertes Calcium gegenüber Brombenzol verhält. In diesem Fall findet eine Reaktion statt, jedoch erfordert die oxidative Addition höhere Temperaturen. Während Iodbenzol selbst bei einer Temperatur von $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Calcium reagiert, setzt sich Brombenzol erst oberhalb von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer akzeptablen Reaktionsgeschwindigkeit um. Der Grund hierfür ist in der geringeren Reaktivität der Brom-Kohlenstoff- gegenüber der Iod-Kohlenstoff-Bindung zu suchen. Nach drei Stunden hat das Brombenzol zu 50 % reagiert, nach sieben Stunden Reaktionszeit konnte ein im Vergleich zu **1** deutlich geringerer Umsatz von 71 % erzielt werden. Längere Reaktionszeiten führen nicht zur Erhöhung des Umsatzes, sondern begünstigen die Entstehung von Etherspaltprodukten (siehe Abschnitt 2.1.2). Bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man aus der THF-Lösung kristallines Phenylcalciumbromid(thf)₄ (**3**). Chlor- und Fluorbenzol reagieren auf Grund ihrer stabilen Halogen-Kohlenstoff-Bindungen nicht mit Calcium.

Für die Verbindungsklasse der 1-Halogennaphthaline ergibt sich eine ähnliche Reaktivitätsabfolge, jedoch sind die Umsätze signifikant geringer. 1-Iodnaphthalin setzt sich innerhalb von sieben Stunden mit Calcium zu 68 % um. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 15 Stunden erhöht den Umsatz nur geringfügig, so dass die im Vergleich zu **1** geringere Ausbeute auf ein steigendes Maß an Nebenreaktionen zurückzuführen ist. Abkühlen der Reaktionslösung auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt zu farblosen, verwachsenen Kristallen von 1-Naphthylcalciumiodid(thf)_x. Umkristallisieren aus DME führt nicht wie im Fall von **1** zur Bildung von 1-Naphthylcalciumiodid(dme)₂(thf), sondern es wird in 50 %-iger Ausbeute Calciumdiiodid(dme)₂(thf) (**4**) erhalten, dessen Bildung sich durch die Existenz eines *Schlenk*-analogen Gleichgewichts erklären lässt. Bis-(1-naphthyl)-calcium bleibt dabei gelöst und konnte bislang nicht isoliert werden. Kristalle der Zusammensetzung 1-Naphthylcalciumiodid(thf)₄ (**5**) lassen sich beim Abkühlen einer THF-Lösung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewinnen.

Aktiviertes Calcium und 1-Bromnaphthalin reagieren nur noch mit zufrieden stellendem Umsatz von 52 % zu einer Lösung von 1-Naphthylcalciumbromid. Durch Abkühlen dieser Lösung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ließ sich dinukleares [1-Naphthylcalciumbromid(thf)₃]₂ (**6**) in einer Ausbeute von 29 % isolieren. Zweiwöchiges Aufbewahren der Mutterlauge bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt einige Kristalle der Zusammensetzung Calciumdibromid(thf)₄-Naphthalin (**7**), die einen anschaulichen Beweis für die langsam ablaufende Spaltung des Tetrahydrofurans

und die damit einhergehende Bildung von Naphthalin liefern. Hierauf wird im Abschnitt 2.1.2 näher eingegangen. Eine Reaktion zwischen 1-Chlornaphthalin und aktiviertem Calcium konnte nicht beobachtet werden.

Während Calcium mit Anthracen in THF reagiert und einen schwer löslichen, von *Bogdanovic et al.* ^[106] untersuchten Calcium-Anthracen-Komplex bildet, ergibt 9-Iodanthracen mit Calcium nicht das erwartete 9-Anthrylcalciumiodid(thf)_x.

Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation der Arylgruppe besteht in der Verknüpfung von Phenylgruppen durch σ -Bindungen, was zu Biphenylen und Terphenylen führt. 4-Iodbiphenyl reagiert ebenfalls mit Calcium, jedoch zersetzt sich das gebildete Produkt innerhalb sehr kurzer Zeit bei Raumtemperatur unter Polymerisation der Biphenyl-Gruppen. Um die Calcium-Kohlenstoff-Bindung mit sterisch anspruchsvollen Arylgruppen abzuschirmen, wurde Calcium mit 2'-Iod-2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-[1,1';3',1'']terphenyl umgesetzt. Als kristallines Hauptprodukt wurde bei -90 °C nur der Kohlenwasserstoff 2,4,6,2'',4'',6''-hexamethyl-[1,1';3',1'']terphenyl erhalten. 2'-Iod-4,4''-dimethyl-[1,1';3',1'']terphenyl reagiert analog mit Calcium. Wahrscheinlich führt die hohe Reaktivität der entstandenen Arylcalcium-Verbindungen selbst bei tiefen Temperaturen zur Spaltung von THF, was die Bildung der Kohlenwasserstoffe erklärt.

2.1.2. Chemische Eigenschaften

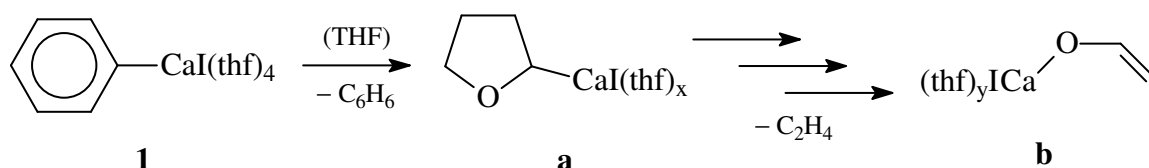
Auf Grund der Stellung von Calcium im Periodensystem der Elemente sollten bei den chemischen Eigenschaften von Organocalcium-Verbindungen Ähnlichkeiten mit denen von Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen zu erwarten sein, so dass im folgenden Abschnitt im Wesentlichen zwei Aspekte betrachtet werden. Zum einen wird die thermische Stabilität und die Spaltung von Ethern durch Arylcalciumhalogenide untersucht, da von Organolithium-Verbindungen bekannt ist, dass sie relativ leicht Diethylether ^[120] und THF ^[121] metallieren und spalten können. Diese Reaktionen finden bei den Organomagnesiumhalogeniden nur sehr langsam statt, dafür ist aber das Vorliegen eines *Schlenk*-Gleichgewichts ^[122] charakteristisch, dessen Existenz auch bei den Arylcalciumhalogeniden überprüft werden soll.

Wie Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen sind auch die Arylcalcium-Verbindungen sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff und Wasser und können deshalb nur in einer Inertgasatmosphäre aufbewahrt und gehandhabt werden. An Luft bildet **1** in Folge Oxidation augenblicklich eine gelbe, nach wenigen Sekunden eine schwarze zähe Masse

und der Geruch von Phenol ist deutlich wahrnehmbar. Mit Wasser reagiert es heftig unter Bildung von Benzol, Calciumhydroxid und Calciumdiiodid.

Alle Arylcalciumhalogenide lösen sich sehr gut in THF und DME, wobei die Löslichkeit hauptsächlich von der Natur der Arylgruppe abhängt. Eine bei 25 °C gesättigte THF-Lösung von **1** besitzt eine Stoffmengenkonzentration von annähernd $0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, was einer Massenkonzentration von rund $133 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ entspricht. Ein signifikanter Löslichkeitsunterschied zwischen **1** und **3** besteht nicht. **5** ist etwas schlechter in THF löslich, die gesättigte Lösung hat eine Konzentration von etwa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, das sind $58 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. In anderen Ethern wie beispielsweise in Diethylether oder Anisol ist die Löslichkeit bereits deutlich schlechter, in Benzol, Toluol und anderen Kohlenwasserstoffen ist **1** nahezu unlöslich.

1 ist thermisch nur unterhalb von -25 °C dauerhaft stabil. Bei höheren Temperaturen kann es für kurze Zeit gehandhabt werden, jedoch tritt im Verlauf mehrerer Stunden eine langsame Zersetzung unter Verfärbung ein. Dieser Abbau von in THF gelöstem **1** wird noch bei -90 °C beobachtet. Dabei handelt es sich um die Spaltung des Tetrahydrofurans ^[121, 123, 124], die mit der Metallierung in α -Position beginnt und zur Bildung von Benzol führt. Anschließend wird das metallierte THF-Molekül (a) gespalten, wobei sich Ethen und Calciummethenolat (b) bilden, die NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Durch THF-Spaltung entstandenes Lithiummethenolat ^[125] konnte bereits strukturell nachgewiesen werden. Die ablaufende Reaktion ist in Schema 3 veranschaulicht.



Schema 3: Spaltung von THF durch **1**.

Während sich die thermischen Belastbarkeiten von **1** und **3** kaum voneinander unterscheiden, verfügt **2** über verbesserte thermische Eigenschaften. Diese Verbindung zersetzt sich auch langsam bei Raumtemperatur, ist jedoch bereits unterhalb von 0 °C lagerstabil. Dieser Stabilitätsgewinn kann durch die Erhöhung der Koordinationszahl im Vergleich zu **1** von sechs auf sieben und der damit verbundenen besseren sterischen Abschirmung der Calcium-Kohlenstoff-Bindung erklärt werden.

Die Reaktion von **5** mit THF wurde eingehender untersucht, indem eine Lösung in THF 30 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt und danach mit einem Äquivalent Trimethylchlorsilan versetzt wurde. Anschließend wurden die entstandenen Reaktionsprodukte mittels Gaschromatografie getrennt und massenspektrometrisch identifiziert. Abbildung 12 zeigt einen Ausschnitt aus dem erhaltenen Gaschromatogramm.

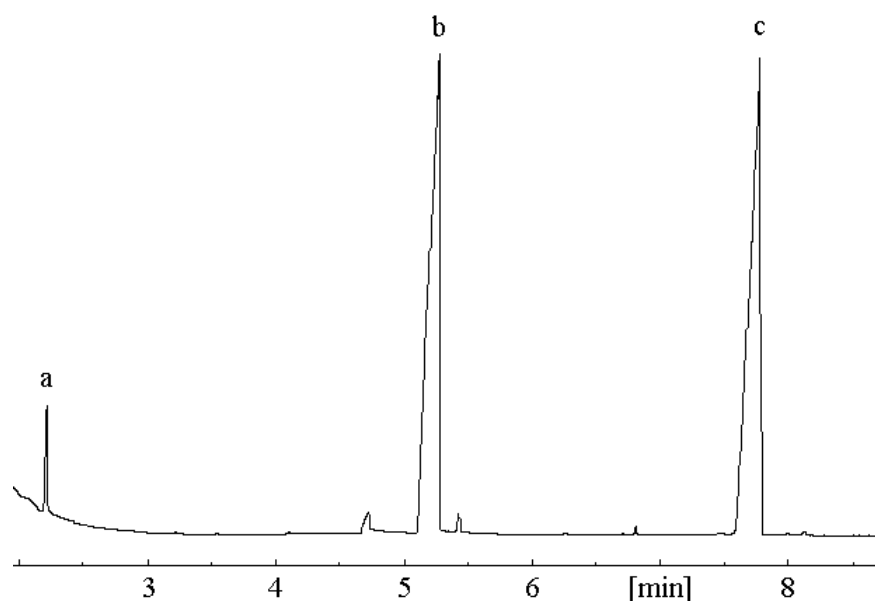
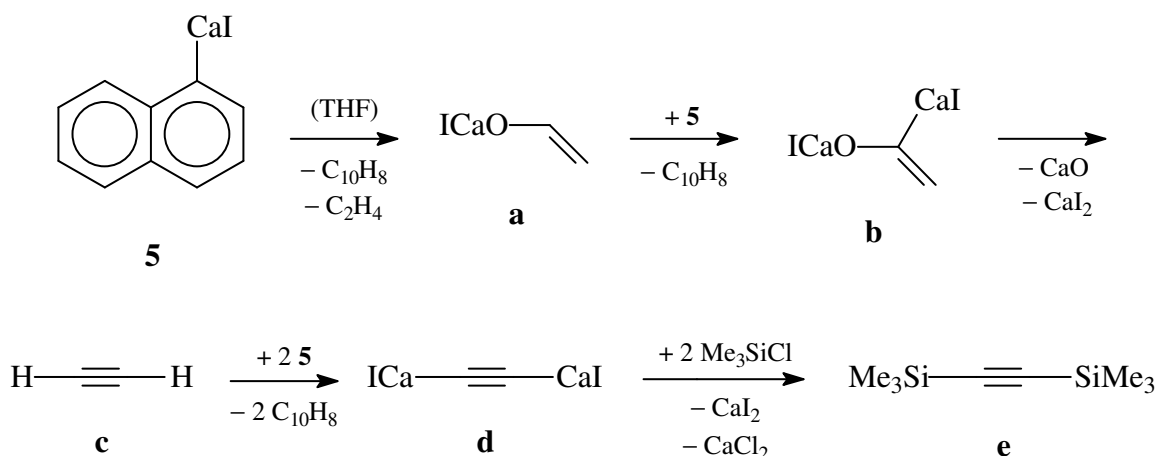


Abb. 12: Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm von der Reaktion von **5** mit Trimethylchlorsilan nach 30 Tagen in THF-Lösung. Säule: CP-Sil5CB, 100 % Methylsilicon, Länge 25 m, Innendurchmesser 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μm , Trägergas H_2 , Temperaturprogramm 40 – 300 $^\circ\text{C}$, Gradient 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Reaktionsprodukte wurden mittels MS (Flammenionisationsdetektor) nachgewiesen. a: $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ ($M = 170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, relative Peakfläche = 0,05), b: Naphthalin ($M = 128 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, relative Peakfläche = 0,85), c: 1-(Trimethylsilyl)-naphthalin ($M = 200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, relative Peakfläche = 0,85).

Aus dem Gaschromatogramm ist ersichtlich, dass sich im Wesentlichen drei Substanzen gebildet haben. Neben einer sehr geringen Menge an Bis-(trimethylsilyl)-acetylen (a) sind hauptsächlich Naphthalin (b) und 1-(Trimethylsilyl)-naphthalin (c) entstanden. Das Naphthalin bildet sich in erster Linie durch die α -Deprotonierung des Tetrahydrofurans, während die Entstehung von 1-(Trimethylsilyl)-naphthalin anzeigt, dass selbst nach 30 Tagen **5** noch nicht vollständig mit THF reagiert hat. Für die Bildung von Bis-(trimethylsilyl)-acetylen lässt sich eine mögliche Reaktionssequenz formulieren, die in Schema 4 wiedergegeben ist.

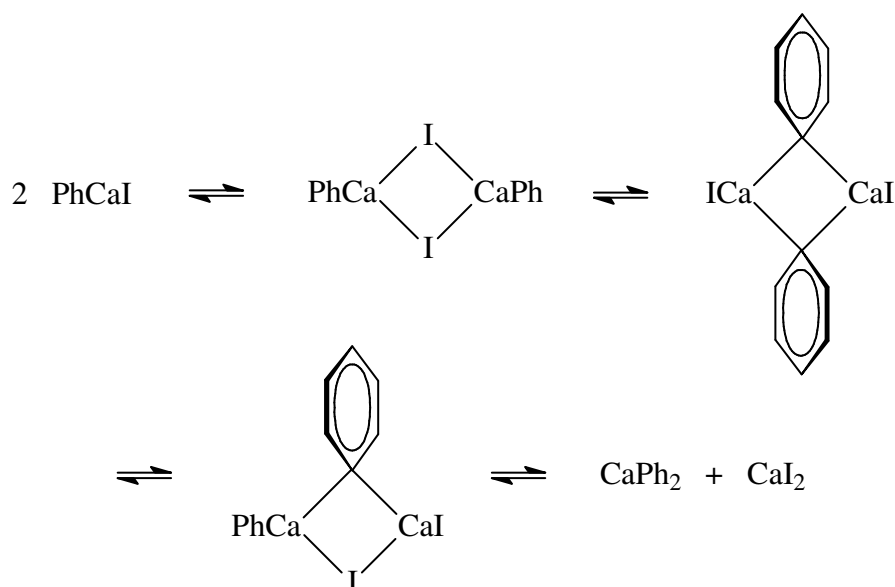


Schema 4: Mögliche Reaktionssequenz zur Bildung von Bis-(trimethylsilyl)-acetylen aus **5**, THF und Trimethylchlorsilan. Die korrekte Reihenfolge ist nicht gesichert, keine Zwischenstufe konnte bislang isoliert werden. An Calcium koordiniertes THF wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

Im ersten Schritt wird, wie in Schema 3 gezeigt, das THF zunächst metalliert. Dabei bildet sich Calciummethenolat (a), das sich in α -Position erneut deprotonieren und metallieren lässt, eine Reaktion, die mit *t*-Butyllithium an Ethylvinylether ^[126] bereits beobachtet wurde. Dieses Intermediat (b) kann als ein Carbenoid angesehen werden, das in der Lage ist, Calciumoxid und Calciumdiiodid zu eliminieren und in Folge einer 1,2-Wasserstoff-Verschiebung Acetylen (c) bilden kann. Calciumoxid konnte als Nebenprodukt bei der Zersetzung von Arylcalcium-Verbindungen bereits mehrfach in Clusterverbindungen nachgewiesen werden ^[64, 65, 127]. Das Acetylen kann nun durch noch vorhandenes **5** doppelt deprotoniert werden und das gebildete Acetylenid (d) reagiert mit Trimethylchlorsilan, was neben Calciumdichlorid und Calciumdiiodid Bis-(trimethylsilyl)-acetylen (e) ergibt.

Als nächstes soll die Frage erörtert werden, ob bei den Arylcalciumhalogeniden wie auch bei den *Grignard*-Verbindungen ein *Schlenk*-analoges Gleichgewicht¹ beobachtet werden kann, wie es in Schema 5 für **1** dargestellt ist.

¹ Der Begriff 'Schlenk-analoges Gleichgewicht' wurde deshalb gewählt, da die Bezeichnung 'Schlenk-Gleichgewicht' streng nur für Organomagnesiumhalogenide zulässig ist.



Schema 5: Mögliches *Schlenk*-analoges Gleichgewicht bei **1**. An Calcium koordiniertes THF wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

In THF-Lösung liegt dieses Gleichgewicht für **1** sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen nahezu vollständig auf der linken Seite. Die NMR-Spektren dieser Verbindung enthalten nur einen Signalsatz und beim Abkühlen kristallisiert nur **1** aus. Analoge Verhältnisse findet man bei den Verbindungen **2**, **3**, **5** und **6**. Für Phenylmagnesiumbromid ^[128] in THF-Lösung lassen sich bei Raumtemperatur sowohl Phenylmagnesiumbromid als auch Diphenylmagnesium NMR-spektroskopisch nebeneinander nachweisen. Das Verhältnis beträgt bei Raumtemperatur ungefähr 2 : 1 und verschiebt sich bei tiefen Temperaturen zu Gunsten von Diphenylmagnesium. In Diethylether liegen andere Verhältnisse vor, auf die in Unterkapitel 2.5 eingegangen wird.

2.1.3. Spektroskopische Charakterisierung

Auf Grund der thermischen Instabilität der Arylcalcium-Verbindungen sind analytische Methoden nur eingeschränkt anwendbar. Am aussagekräftigsten ist einerseits die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen und andererseits die NMR-Spektroskopie für Lösungen. Während massenspektrometrische Untersuchungen auf Grund der Temperaturempfindlichkeit zu keinem Ergebnis führen, sind Calcium-Kohlenstoff-Bindungen mit der Infrarot-Spektroskopie nicht detektierbar. Elementaranalysen ergeben nur ungenaue Werte, da keine genauen Einwaagen bei tiefen Temperaturen gemacht werden können und einige

Substanzen bereits bei Raumtemperatur kokristallisiertes THF verlieren. Erschwerend kommt hinzu, dass bei der Verbrennung neben Calciumoxid auch Calciumcarbonat und Calciumcarbid gebildet werden, was zu zu niedrigen Kohlenstoffwerten führt.

Die NMR-Spektren der Phenylcalcium-Verbindungen **1**, **2** und **3** und die der 1-Naphthylcalcium-Verbindungen **5** und **6** wurden von $[D_8]THF$ -Lösungen aufgenommen, da die Substanzen gut darin löslich sind. Die erhaltenen 1H -NMR-Daten sind in Tabelle 6, die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten in Tabelle 7 im Unterkapitel 2.7 zusammengefasst.

Die 1H -NMR-Spektren der Phenylcalciumhalogenide weisen ein tieffeldverschobenes Signal der *o*-Wasserstoffatome der Phenylgruppen in einem Bereich von 7,60 ppm bis 7,80 ppm auf. Damit reihen sich ihre chemischen Verschiebungen zwischen denen der *o*-Wasserstoffatome von Phenyllithium (8,01 ppm) und Phenylmagnesiumbromid (7,60 ppm) ^[129] ein. Die Resonanzen der *m*-Wasserstoffatome (6,75 – 6,83 ppm) und die der *p*-Wasserstoffatome (6,62 – 6,73 ppm) liegen in einem für aromatische Protonen zu erwartenden Bereich. Die Probe von **3** wurde nach zehn Tagen Aufbewahrung bei Raumtemperatur nochmals vermessen und ein neues Signal bei 5,31 ppm war zu erkennen. Dabei handelt es sich um Ethen, das durch langsame THF-Spaltung gebildet wurde. Nach 20 Tagen bei Raumtemperatur haben sich die Mengen an Ethen und Benzol (7,25 ppm) nochmals vergrößert.

Bei den 1-Naphthylcalcium-Derivaten **5** und **6** sind zusätzlich zu den *o*-Wasserstoffatomen H2 auch die Signale der Wasserstoffatome H8 stark tieffeldverschoben. Die Signalsätze der beiden Verbindungen unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, so dass die Natur des Halogenidions nur einen geringen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen hat. Diese Beobachtung steht mit dem hauptsächlich ionischen Charakter dieser Verbindungen im Einklang.

Die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der Arylcalciumhalogenide zeigen als auffälliges Merkmal eine deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanz des *i*-Kohlenstoffatoms C1, die von der Art des Halogenatoms und der Koordinationszahl unabhängig ist. Diese ist bei den Phenylcalcium-Verbindungen in einem Bereich von 190,0 ppm bis 190,3 ppm gelegen, bei **5** (195,4 ppm) und **6** (196,8 ppm) liegt sie sogar noch darüber. Für die *o*-Kohlenstoffatome findet man in abgeschwächter Form ebenfalls tieffeldverschobene Signale zwischen 138,0 ppm und 142,1 ppm. Die Resonanzen der anderen Kohlenstoffatome sind im gewöhnlichen Aromatenbereich zu finden. In Bezug auf die Tieffeldverschiebung der *i*-Kohlenstoffatome ähneln die Arylcalcium-Verbindungen eher Phenyllithium (196,4 ppm) ^[130] als Phenylmagnesiumbromid (164,3 ppm) ^[131]. Die gefundene

Tieffeldverschiebung korreliert mit der Ionizität der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Je stärker ionisch diese ist, desto höher ist die negative Ladungsdichte am *i*-Kohlenstoffatom, die für eine starke Entschirmung desselben und damit eine Tieffeldverschiebung der Resonanz sorgt.

2.1.4. Molekülstrukturen

Nachfolgend werden die Molekülstrukturen von einigen Arylcalcium-Verbindungen diskutiert. Da sich die Kristalle von **1** selbst bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam trüben, konnte von *Fischer* ^[67] ein Strukturmotiv ermittelt werden. Kristallisiert man **1** jedoch aus DME um, so erhält man bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Kristalle von **2**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind und eine Molekülstruktur wie in Abbildung 13 dargestellt ergeben.

In **2** befindet sich das Calciumatom mit der Koordinationszahl sieben im Zentrum einer verzerrten pentagonalen Bipyramide, in der das Iodat und die Phenylgruppe die zueinander *trans*-ständigen Positionen einnehmen. Die relativ lange Calcium-Kohlenstoff-Bindung von $262,1(5)\text{ pm}$ ist auf zunehmenden intramolekularen sterischen Druck des $\text{CaI}(\text{dme})_2(\text{thf})$ -Fragments zurückzuführen. Erwartungsgemäß führt die Erniedrigung der Koordinationszahl zu kürzeren Calcium-Kohlenstoff-Abständen. Während im oktaedrischen 4-Methylphenylcalciumiodid $(\text{thf})_4$ ^[67] die Ca-C-Bindung $255,6(5)\text{ pm}$ lang ist, findet man in Verbindung **V** ^[63] ein Calciumatom mit der Koordinationszahl vier und einen mit $249,9(11)\text{ pm}$ sehr kurzen Ca-C-Abstand. Die äquatoriale Ebene wird durch die fünf Calcium-Sauerstoff-Bindungen zu den zwei DME- und dem THF-Molekül gebildet. Dabei sind die Bisswinkel O2-Ca-O3 mit $67,70(11)^{\circ}$ und O4-Ca-O5 mit $65,23(9)^{\circ}$ den Erwartungen entsprechend etwas kleiner als die O-Ca-O-Winkel zwischen zwei verschiedenen Ethermolekülen, zum Beispiel der O1-Ca-O3-Winkel mit $77,06(10)^{\circ}$. Die Calcium-Sauerstoff-Abstände liegen in einem Bereich von $248,6(3)\text{ pm}$ bis $251,2(3)\text{ pm}$ und sind damit deutlich länger als die im $\text{Ca}(\text{thf})_6^{2+}$ -Ion ^[132] mit $232,8(2)\text{ pm}$ gefundenen, was sich ebenfalls auf die höhere Koordinationszahl zurückführen lässt.

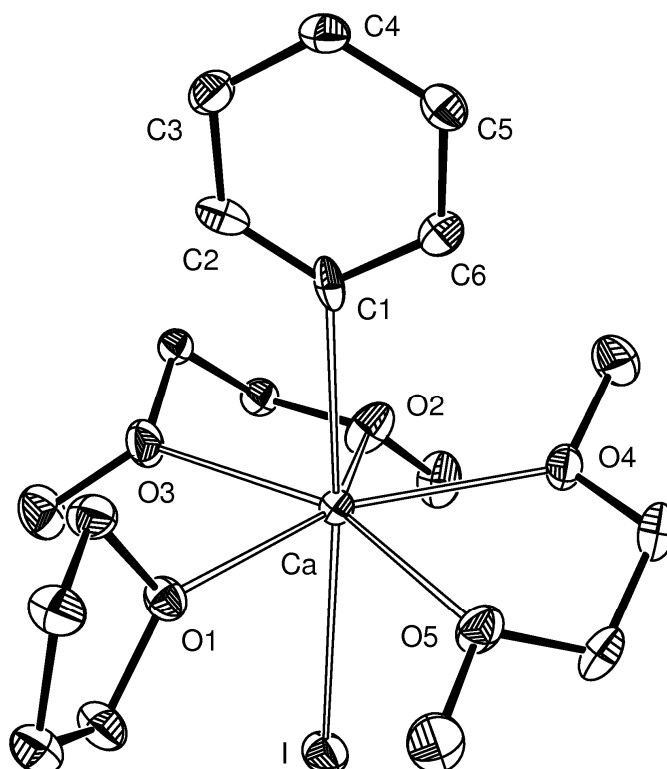


Abb. 13: Molekülstruktur von **2**. Diese und alle weiteren Darstellungen der Molekülstrukturen wurden mit dem Programm ORTEP3 ^[133] erzeugt. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die beiden Methylengruppen des DME-Moleküls mit den Sauerstoffatomen O2 und O3 sind fehlgeordnet und wurden deshalb nicht anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-C1 262,1(5); Ca-I 319,24(11); Ca-O1 249,7(3); Ca-O2 248,6(3); Ca-O3 249,5(3); Ca-O4 251,2(3); Ca-O5 248,7(3); C1-C2 130,0(6); C1-C6 136,2(6); C2-C3 139,6(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca-C1-C2 122,7(3); Ca-C1-C6 118,6(3); C1-Ca-I 175,35(9); C1-Ca-O1 91,60(10); C1-Ca-O2 96,43(11); C1-Ca-O3 86,03(11); C1-Ca-O4 85,81(11); C1-Ca-O5 99,55(11); I-Ca-O1 87,20(7); O1-Ca-O2 143,10(10); O1-Ca-O3 77,06(10); O1-Ca-O4 144,89(9); O1-Ca-O5 80,80(10); O2-Ca-O3 67,70(11); O2-Ca-O4 71,81(10); O2-Ca-O5 132,54(11); O3-Ca-O4 137,40(10); O3-Ca-O5 135,31(10); O4-Ca-O5 65,23(9); C2-C1-C6 118,6(4).

Farblose Kristalle von **3**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, lassen sich bei -90 °C aus einer THF-Lösung erhalten. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 14 gezeigt.

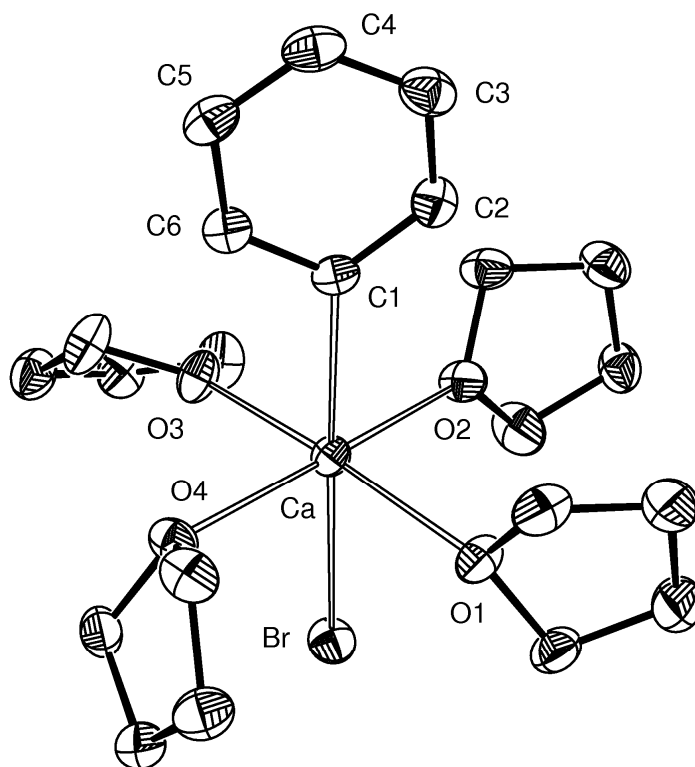


Abb. 14: Molekülstruktur von **3**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-C1 258,3(3); Ca-Br 288,99(8); Ca-O1 239,5(3); Ca-O2 239,4(3); Ca-O3 236,4(3); Ca-O4 239,4(3); C1-C2 140,4(5); C1-C6 137,8(5); C2-C3 139,2(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca-C1-C2 128,7(3); Ca-C1-C6 117,9(3); C1-Ca-Br 178,51(9); C1-Ca-O1 93,10(10); C1-Ca-O2 94,22(10); C1-Ca-O3 93,64(10); C1-Ca-O4 90,33(10); Br-Ca-O1 85,64(6); O1-Ca-O2 91,97(10); O1-Ca-O3 173,09(9); O1-Ca-O4 90,33(10); O2-Ca-O3 86,03(9); O2-Ca-O4 173,10(10); O3-Ca-O4 88,51(9); C2-C1-C6 113,2(3); C1-C2-C3 123,9(4); C1-C6-C5 124,8(4).

Im Unterschied zu **2** ist in **3** das Calciumatom in einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationssphäre gelegen, die von der Phenylgruppe, dem Bromatom und von vier THF-Molekülen gebildet wird. Das Br-Atom und die Phenylgruppe sind *trans*-ständig zueinander orientiert, woraus ein nahezu lineares C1-Ca-Br-Fragment mit einem Winkel von 178,51(9) ° resultiert. Die Calcium-Brom-Bindung ist mit 288,99(8) pm um circa 30 pm kürzer als der in **2** mit 319,24(11) pm gefundene Calcium-Iod-Abstand. Durch die kleinere Koordinationszahl rücken die Donoratome näher an das Calciumatom heran, sowohl die Calcium-Kohlenstoff-Bindung mit 258,3(3) pm als auch die Calcium-Sauerstoff-Abstände von 236,4(3) pm bis 239,5(3) pm, die die äquatoriale Ebene des Oktaeders bilden, sind deutlich kürzer als die in der zuvor diskutierten Struktur von **2**. Im

Vergleich dazu bewegen sich die Lithium-Kohlenstoff-Bindungslängen im tetrameren $[\text{PhLi}(\text{OEt}_2)]_4$ ^[134] zwischen 227,7(5) pm und 234,8(5) pm, in dem eine Phenylgruppe drei Lithiumatome verbrückt. Im monomeren $\text{PhMgBr}(\text{OEt}_2)_2$ ^[135] findet man einen Magnesium-Kohlenstoff-Abstand von 220(2) pm, während die Magnesium-Brom-Bindung 244(1) pm lang ist.

Interessant an dieser Struktur sind noch zwei weitere Aspekte. Betrachtet man den endocyclischen C2-C1-C6-Winkel der Phenylgruppe mit 113,2(3) °, so stellt man fest, dass dieser deutlich unter dem Wert für die regelmäßige hexagonale Geometrie des Benzols von 120 ° liegt. Hingegen sind die beiden benachbarten Winkel C1-C2-C3 mit 123,9(4) ° und C1-C6-C5 mit 124,8(4) ° größer als 120 °. Bildlich gesprochen ist die Phenylgruppe zu einer Spitze in Richtung des Calciumatoms ausgezogen, ein Phänomen ^[136], dass sich unter Zuhilfenahme der VSEPR-Theorie deuten lässt. Durch den stark ionischen Charakter der Calcium-Kohlenstoff-Bindung erhöht sich die negative Ladungsdichte am Kohlenstoffatom C1 und folglich auch auf der Ca-C1-Bindungsachse. Das führt zu einer stärkeren elektrostatischen Abstoßung mit den Bindungselektronenpaaren C1-C2 und C1-C6, wodurch einerseits der Winkel C2-C1-C6 verkleinert und andererseits die beiden Winkel C1-C2-C3 und C1-C6-C5 vergrößert werden. Begünstigend auf diesen Effekt wirkt sich zusätzlich der große räumliche Anspruch des $\text{CaBr}(\text{thf})_4$ -Fragments aus. Diese Beobachtung wird bei allen Arylcalcium-Verbindungen, mehr oder weniger stark ausgeprägt, gemacht und sie tritt auch bei $[\text{PhLi}(\text{OEt}_2)]_4$ ^[134] und $\text{PhMgBr}(\text{OEt}_2)_2$ ^[135] in Erscheinung. Eine lineare Korrelation zwischen der Größe des endocyclischen C2-C1-C6-Winkels und der Elektonegativität des am Benzol befindlichen Substituenten wurde von *Domenicano et al.* ^[137, 138] diskutiert.

Außerdem beobachtet man einen großen Unterschied zwischen den exocyclischen Winkeln Ca-C1-C6 mit 117,9(3) ° und Ca-C1-C2 mit 128,7(3) °. Diese Differenz von mehr als 10 ° zwischen proximalem und distalem Winkel resultiert aus der Wechselwirkung der Phenylgruppe mit einer Koordinationslücke am Calciumatom. Da dieses in **2** sterisch besser abgeschirmt ist, fällt der Effekt dort geringer aus.

Die Molekülstruktur von Verbindung **4** ist in Abbildung 15 dargestellt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man, indem 1-Naphthylcalciumiodid(thf)_x aus DME bei -40 °C kristallisiert wird.

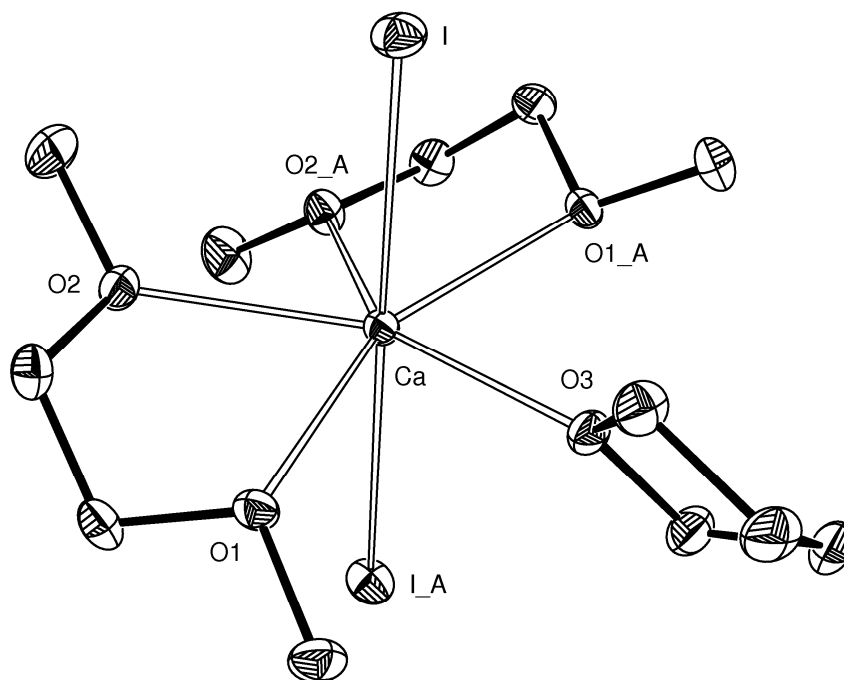


Abb. 15: Molekülstruktur von **4**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografische C_2 -Achse ($1-x, y, 3/2-z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-I 313,42(2); Ca-O1 250,92(16); Ca-O2 246,24(17); Ca-O3 238,4(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: I-Ca-I_A 179,09(2); I-Ca-O1 99,55(4); I-Ca-O2 83,30(4); I-Ca-O3 89,543(10); O1-Ca-O1_A 154,02(8); O1-Ca-O2 67,42(6); O1-Ca-O2_A 137,51(6); O1-Ca-O3 77,01(4); O2-Ca-O2_A 76,34(8); O2-Ca-O3 141,83(4).

Die Molekülstruktur von **4** ähnelt auf den ersten Blick der von **2**, das Calciumatom befindet sich in einer verzerrten pentagonal-bipyramidalen Koordinationssphäre. Die beiden Iodatome nehmen die axialen Positionen ein und sind demzufolge *trans*-ständig zueinander orientiert. Mit 313,42(2) pm ist die Calcium-Iod-Bindung etwas kürzer als die in **2** mit 319,24(11) pm gefundene, aber geringfügig länger als die in den Ether-Addukten des Calciumdiiodids $\text{CaI}_2(\text{dme})(\text{diglyme})$ ^[139] mit 308,95(9) pm und 313,91(9) pm, $\text{CaI}(\text{dme})_3\text{I}$ ^[140] mit 312,1(3) pm und $\text{CaI}_2(\text{thf})_4$ ^[141] mit 310,6(2) pm beobachteten Werte. Bei den fünf Calcium-Sauerstoff-Bindungen, die die äquatoriale Ebene bilden, besteht ein gravierender Unterschied zwischen der Ca-O1-Bindung (250,92(16) pm) und der Ca-O3-Bindung (238,4(2) pm). Dieser Effekt kann als ein Zeichen dafür gesehen werden, dass das Calciumatom das lewis-basischere THF fester bindet als die weniger basischen DME-Liganden. Stark voneinander abweichende Calcium-Sauerstoff-Abstände wurden bei

2 nicht beobachtet, was bei **4** eine im Vergleich höhere positive Ladungsdichte am Calciumatom nahe legt.

Wird eine THF-Lösung von 1-Naphthylcalciumiodid(thf)_x auf 0 °C abgekühlt, so erhält man zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **5**, dessen Molekülstruktur in Abbildung 16 gezeigt ist.

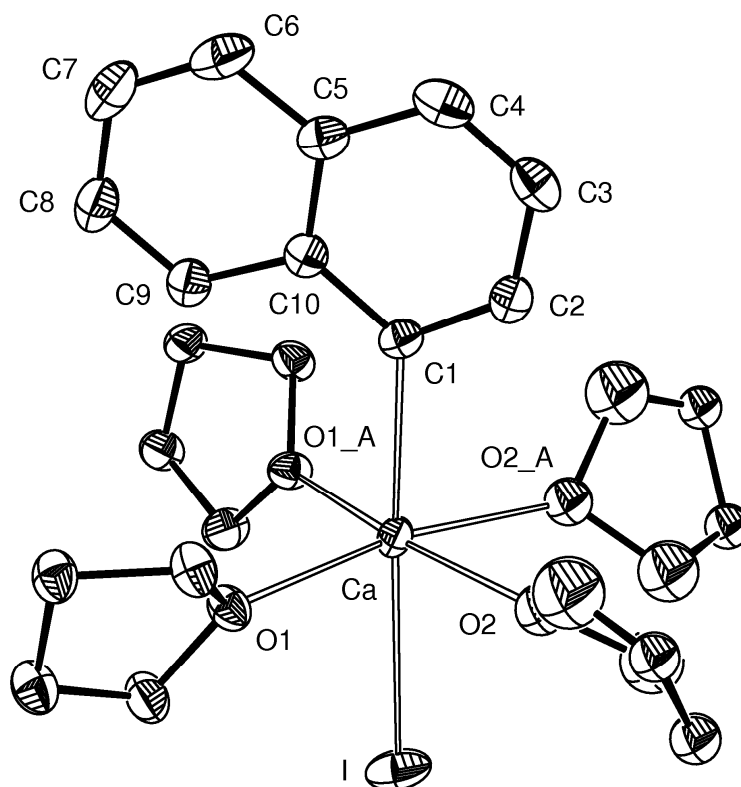


Abb. 16: Molekülstruktur von **5**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die durch die kristallografische Spiegelebene (x, 1–y, z) erzeugten Atome sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Die Sauerstoffatome und die Methylengruppen der beiden THF-Moleküle mit den Sauerstoffatomen O2 und O2_A sind fehlgeordnet und wurden deshalb nicht anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca–C1 255,2(6); Ca–I 318,71(14); Ca–O1 238,1(3); Ca–O2 231,3(8); C1–C2 137,7(9); C1–C10 144,6(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca–C1–C2 116,7(5); Ca–C1–C10 129,8(5); C1–Ca–I 177,67(15); C1–Ca–O1 94,10(13); C1–Ca–O2 90,0(2); I–Ca–O1 87,47(8); I–Ca–O2 88,1(2); O1–Ca–O1_A 94,94(17); O1–Ca–O2 97,1(2); O1–Ca–O2_A 167,0(2); C2–C1–C10 113,5(6).

Die Molekülstruktur von **5** weist Ähnlichkeit mit der von **3** auf, das Calciumatom befindet sich in einer verzerrt-oktaedrischen Umgebung, die aus dem Kohlenstoffatom C1 der 1-Naphthylgruppe, dem Iodatom sowie vier Sauerstoffatomen besteht. Dabei sind

wiederum die 1-Naphthylgruppe und das Iodat *trans*-ständig zueinander angeordnet, wobei sich ein im Vergleich zu **2** und **3** kürzerer Calcium-Kohlenstoff-Abstand mit 255,2(6) pm ergibt, jedoch sich die Calcium-Iod-Bindungslängen von **2** und **5** nicht signifikant voneinander unterscheiden. Wie bei der Phenylgruppe in **3** beobachtet man auch hier, dass sich die beiden exocyclischen Ca-C1-C2- und Ca-C1-C10-Winkel um 12 ° voneinander unterscheiden. Der Grund hierfür ist neben der freien Koordinationsstelle am Calciumatom zusätzlich bei der sterischen Hinderung des zweiten Ringes der 1-Naphthylgruppe durch zwei THF-Liganden zu suchen. Die vier Calcium-Sauerstoff-Bindungen bilden die äquatoriale Ebene, deren Bindungslängen mit 231,3(8) pm und 238,1(3) pm im erwarteten Bereich liegen.

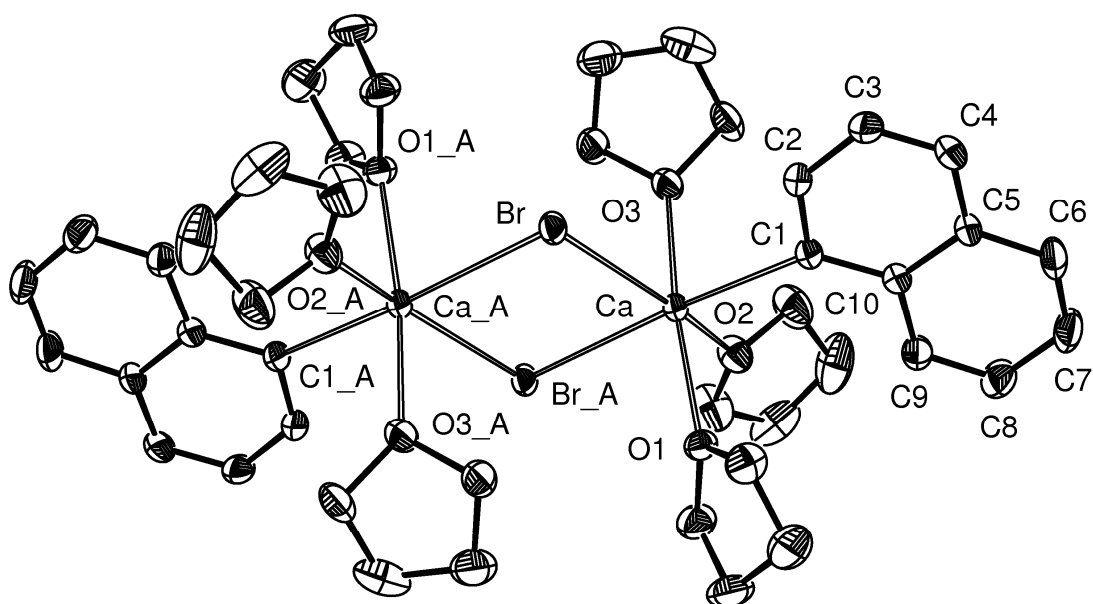


Abb. 17: Molekülstruktur von **6**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die durch das kristallografische Inversionszentrum ($2-x, 1-y, -z$) erzeugten Atome sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca \cdots Ca_A 445,8(1); Ca-C1 252,8(4); Ca-Br 293,41(8); Ca-Br_A 294,57(8); Ca-O1 241,0(3); Ca-O2 240,6(3); Ca-O3 239,9(3); C1-C2 138,1(5); C1-C10 143,8(5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca-Br-Ca_A 98,60(2); Ca-C1-C2 113,3(3); Ca-C1-C10 132,5(3); C1-Ca-Br 96,54(9); C1-Ca-Br_A 173,64(10); Br-Ca-Br_A 81,40(2); C1-Ca-O1 89,19(11); C1-Ca-O2 98,52(12); C1-Ca-O3 89,83(11); Br-Ca-O1 103,58(7); Br-Ca-O2 160,53(9); Br-Ca-O3 86,36(8); Br_A-Ca-O1 85,46(7); Br_A-Ca-O2 84,85(8); Br_A-Ca-O3 96,03(7); O1-Ca-O2 88,93(11); O1-Ca-O3 170,06(11); O2-Ca-O3 81,44(11); C2-C1-C10 113,8(3).

Verbindung **6** ist kristallin bei 0 °C aus einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung innerhalb eines Tages erhältlich. Die durch Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 17 dargestellt.

Zu sehen ist ein zentrosymmetrisches, dinukleares Molekül, das zwei oktaedrisch koordinierte Calciumatome enthält. Diese werden durch zwei Bromatome miteinander verbrückt, so dass zwei verzerrte Oktaeder mit einer gemeinsamen Kante entstehen. In **6** findet man von allen bisher bekannten oktaedrisch koordinierten Organocalcium-Verbindungen die mit 252,8(4) pm kürzeste Calcium-Kohlenstoff-Bindung (siehe Tabelle 2). Diese Tatsache hat auch den extrem großen Winkelunterschied zwischen dem proximalen Ca-C1-C2- und dem distalen Ca-C1-C10-Winkel von fast 20 ° zur Folge. Im planaren Ca₂Br₂-Vierring beobachtet man einen transannularen Calcium-Calcium-Abstand von 445,8(1) pm und mit 293,41(8) pm und 294,57(8) pm etwas längere Calcium-Brom-Bindungslängen als in Verbindung **3**. Der an den Bromatomen größere endocyclische Winkel von 98,60(2) ° ist auf die stärkere elektrostatische Abstoßung der beiden doppelt positiv geladenen Calciumkationen zurückzuführen.

Wird die Mutterlauge, die bei der Synthese von **6** entsteht, zwei Wochen bei –90 °C aufbewahrt, so können einige farblose Kristalle der Verbindung **7** erhalten werden. Die zugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 18 gezeigt.

In der asymmetrischen Einheit von **7** kristallisieren die beiden zentrosymmetrischen Moleküle Calciumdibromid(thf)₄ und Naphthalin, zwischen denen keine Wechselwirkungen beobachtet werden können. In CaBr₂(thf)₄ befindet sich das Calciumatom in einer verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre, in der die beiden Bromatome *trans*-ständig zueinander angeordnet sind und die äquatoriale Ebene von vier Calcium-Sauerstoff-Bindungen zu den THF-Molekülen gebildet wird. Wegen des fehlenden sterischen Drucks findet man sowohl einen kurzen Ca-Br-Abstand mit 284,25(3) pm, der mit dem in [CaBr(dme)₂(H₂O)₂]^[142] gefundenen von 286,3(1) pm vergleichbar ist, als auch kurze Ca-O1- mit 236,8(2) pm und Ca-O2-Bindungen mit 237,3(2) pm. Im Naphthalin-Molekül fallen kurze C2n-C3n und C4n-C5n-Abstände mit 136,0(6) pm auf, während den anderen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ein gemittelter Wert von 141,3(6) pm zukommt. Alle C-C-C-Winkel weisen Werte nahe 120 ° auf.

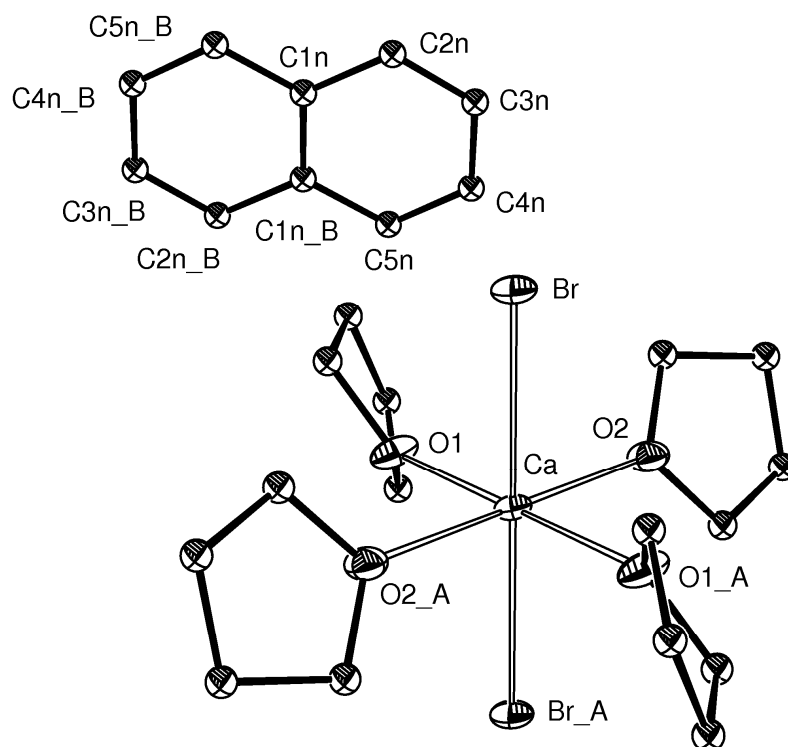


Abb. 18: Molekülstruktur von **7**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografischen Inversionszentren ($1-x, -y, 1-z$) bzw. ($-x, 1-y, 1-z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' bzw. 'B' gekennzeichnet. Die Kohlenstoffatome des Naphthalins sind zusätzlich mit einem 'n' versehen. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-Br 284,25(3); Ca-O1 236,8(2); Ca-O2 237,3(2); C1n-C1n_B 141,4(7); C1n-C2n 142,0(6); C1n-C5n_B 141,1(5); C2n-C3n 136,0(6); C3n-C4n 140,8(6); C4n-C5n 136,0(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Br-Ca-Br_A 180,0; Br-Ca-O1 90,84(6); Br-Ca-O2 89,95(6); O1-Ca-O2 86,55(10); O1-Ca-O2_A 93,45(10); C1n-C2n-C3n 120,3(4); C1n_B-C1n-C2n 119,2(5); C2n-C3n-C4n 120,3(4).

In der folgenden Tabelle 2 sind zusammenfassend einige ausgewählte, strukturell charakterisierte Organocalcium-Verbindungen mit der Koordinationszahl des Calciumatoms und der Calcium-Kohlenstoff-Bindungslänge zusammengestellt, wobei eine deutliche Abhängigkeit zwischen Koordinationszahl und Ca-C-Bindungslänge zu erkennen ist.

Verbindung	KoZ Ca	<i>d</i> (Ca-C) [pm]	Literatur
Ca[C(SiMe ₃) ₂] ₂ (III)	2	245,9(9)	[54]
Ca[CH(SiMe ₃) ₂] ₂ (dx) ₂ (II)	4	248,3(5)	[53]
(C ₆ F ₅)Ca(Ar'-N ₃ -Ar'') (V) ^a	4	249,9(11)	[63]
Ca[C(SiMe ₃) ₂ Ph] ₂ (thf) ₂	4	264,9(2)	[60]
[1-NaphCaBr(thf) ₃] ₂ (6)	6	252,8(4)	[143]
1-NaphCaI(thf) ₄ (5)	6	255,2(6)	[144]
MesCaI(thf) ₄	6	257,4(4)	[66]
PhCaBr(thf) ₄ (3)	6	258,3(3)	[67]
Ca[CH ₂ Ph] ₂ (thf) ₄ (IV)	6	258,7(6); 259,5(5)	[59]
[Ca-O-C ₆ H ₄ -CH-P(<i>p</i> -Tol) ₂ (thf)] ₄ ^b	6	259,1(5)	[62]
Ca[CH(SiMe ₃)(<i>o</i> -C ₆ H ₄ -NMe ₂)] ₂ (thf) ₄	6	261,8(3); 263,8(3)	[58]
PhCaI(dme) ₂ (thf) (2)	7	262,1(5)	[67]
Ca[C≡C-SiPh ₃] ₂ ([18]krone-6)	8	252,3(7); 255,8(7)	[56]
Ca[Me ₃ Si-(CH) ₃ -SiMe ₃] ₂ (thf) ₂ ^c	8	264,8(3); 265,2(3); 266,2(3)	[57]

Tab. 2: Vergleich der Calcium-Kohlenstoff-Bindungslängen ausgewählter Organocalcium-Verbindungen.

^{a)} Ar' = 2,6-Mes₂Ph; Ar'' = 2-TippPh. ^{b)} *p*-Tol = 4-Methylphenyl. ^{c)} Bis-[1,3-bis-(trimethylsilyl)-allyl].

2.2. Arylcalciumhalogenide mit heteroatomsstituierter Arylgruppe

Gegenstand dieses Unterkapitels sind Arylcalciumhalogenide, deren Arylgruppe durch funktionelle Gruppen modifiziert ist, um Eigenschaften wie Löslichkeit, thermische Beständigkeit und Lage des *Schlenk*-analogen Gleichgewichts zu beeinflussen. Organocalcium-Verbindungen reagieren mit zahlreichen funktionellen Gruppen entweder unter Deprotonierung (Alkohole, primäre und sekundäre Amine) oder unter Addition (Carbonyl-Verbindungen, Carbonsäure-Derivate, Nitro-Verbindungen), was das Spektrum an möglichen Gruppen stark einschränkt. Geeignet erscheinen deshalb neben Halogensubstituenten auch Alkoxy- und Dialkylamino-Gruppen.

2.2.1. Synthesen

Die Synthesen von Arylcalciumhalogeniden mit heteroatomsstituierter Arylgruppe wurden als Direktsynthese aus aktiviertem Calcium und den entsprechend substituierten Arylhalogeniden gemäß Schema 2 in Abschnitt 2.1.1 durchgeführt. In Tabelle 3 sind die Edukte, die Reaktionsprodukte und die Umsätze der durchgeführten Reaktionen zusammengefasst.

Edukt ArX	Produkt $\text{ArCaX}(\text{thf})_x$	Umsatz
1,4-Diiodobenzol	4-Iodphenylcalciumiodid(thf) ₄ ·2THF (8)	95 %
4-Chlor-1-iodbenzol	4-Chlorphenylcalciumiodid(thf) ₄ (9)	81 %
4-Fluor-1-iodbenzol	4-Fluorphenylcalciumiodid(thf) ₄ ·THF (10)	75 %
1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol	keine Reaktion	< 5 %
Brompentafluorbenzol	schnelle Zersetzung des Produkts	-
Iodpentafluorbenzol	schnelle Zersetzung des Produkts	-
4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin	keine Reaktion	< 5 %
4-Iod- <i>N,N</i> -dimethylanilin	4-(Dimethylamino)-phenylcalciumiodid(thf) ₄ ·THF (11)	91 %
4-Iodanisol	4-Methoxyphenylcalciumiodid(thf) ₄ (12)	89 %

Tab. 3: Synthetisierte Arylcalciumhalogenide mit heteroatomsstituierter Arylgruppe. Der Umsatz wurde durch Titration eines hydrolysierten Aliquots mit 0,1 mol·l⁻¹ Salzsäure gegen Phenolphthalein bestimmt.

Zuerst wurde die Reaktivität von 1,4-Diiodobenzol gegenüber aktiviertem Calcium untersucht, wobei sich eine bemerkenswerte Selektivität zeigt. Während im Überschuss

eingesetzte Organolithium-Reagenzien ^[145] und Magnesium-Späne ^[146] in der Lage sind, beide Iodatome zu substituieren, bleibt die Reaktion mit Calcium auf der Stufe des monofunktionalisierten Produktes stehen und 4-Iodphenylcalciumiodid(thf)₄·2THF (**8**) wurde mit 95 %-igem Umsatz erhalten. Der THF-Gehalt von dieser und von den Verbindungen **9** bis **12** wurde durch acidimetrische Titrations einer festen Einwaage bestimmt. 4-Chlor-1-iodbenzol und 4-Fluor-1-iodbenzol reagieren analog mit Calcium und es konnten die Produkte 4-Chlorphenylcalciumiodid(thf)₄ (**9**) und 4-Fluorphenylcalciumiodid(thf)₄·THF (**10**) isoliert werden. Auch hier findet keine Reaktion mit dem zweiten Halogenatom statt. Die in diesen Fällen etwas geringeren Umsätze sind auf ein höheres Maß an ablaufenden Nebenreaktionen zurückzuführen.

Während 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol nicht mit aktiviertem Calcium zu Reaktion gebracht werden konnte, reagieren Brompentafluorbenzol und Iodpentafluorbenzol selbst bei -40 °C heftig mit Calcium, jedoch zersetzen sich die gebildeten Reaktionsprodukte schnell und konnten nicht isoliert werden. Verbindungen dieser Art lassen sich durch sterische Abschirmung der Calcium-Kohlenstoff-Bindung stabilisieren, wie es von *Niemeyer et al.* ^[63] gezeigt wurde.

4-Brom-*N,N*-dimethylanilin reagiert bei Raumtemperatur nicht mit aktiviertem Calcium, hingegen lässt sich 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin zu 4-(Dimethylamino)-phenylcalciumiodid(thf)₄·THF (**11**) mit 91 % umsetzen. Ein ähnliches Reaktionsverhalten wurde für 4-Iodanisol gefunden, die Reaktion mit Calcium lieferte 4-Methoxyphenylcalciumiodid(thf)₄ (**12**) mit ebenfalls gutem Umsatz.

Eine zusammenfassende Betrachtung zeigt, dass Halogensubstituenten am Iodaren auf Grund ihres negativen induktiven Effekts die Iod-Kohlenstoff-Bindung elektronenärmer machen und demzufolge die oxidative Addition begünstigen. Die 4-Halogen-1-iodbenzole reagieren bereits unterhalb von 0 °C mit Calcium, während 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin und 4-Iodanisol Temperaturen oberhalb von 20 °C für diese Reaktion erfordern. Der +M-Effekt der Dimethylamino- und der Methoxy-Gruppe führt zu einer elektronenreicheren und damit reaktionsträgeren Iod-Kohlenstoff-Bindung.

2.2.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die ¹H-NMR- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten der Verbindungen **8** bis **12** sind in den Tabellen 6 und 7 im Unterkapitel 2.7 zusammengefasst. Da es sich um asymmetrisch 1,4-disubstituierte Benzole handelt, beobachtet man in den ¹H-NMR-Spektren das für diese Verbindungen charakteristische AA'XX'-Spinsystem. Wie aus Abbildung 19 hervorgeht,

kommt dabei den aus der Sicht des Calciumatoms *ortho*-ständigen Protonen die Bezeichnung A und A' zu, die *meta*-ständigen Protonen werden mit X und X' bezeichnet. Die chemischen Verschiebungen der AA'-Signale von **8** bis **12** liegen dabei in einem Bereich von 7,44 ppm bis 7,61 ppm, die der XX'-Signale zwischen 6,41 ppm und 7,12 ppm.

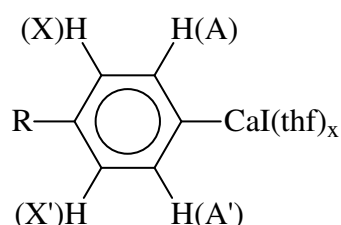


Abb. 19: Bezeichnung des AA'XX'-Spinsystems bei *p*-substituierten Arylcalciumiodiden. 'R' repräsentiert dabei I, Cl, F, Me₂N und MeO.

Aussagekräftiger sind die ¹³C{¹H}-NMR-Daten dieser Verbindungen. Stellvertretend für die Verbindungen **8**, **9** und **10**, die ein elektronenziehendes Halogenatom in *para*-Position besitzen, ist in Abbildung 20 das protonenentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von **8** abgebildet.

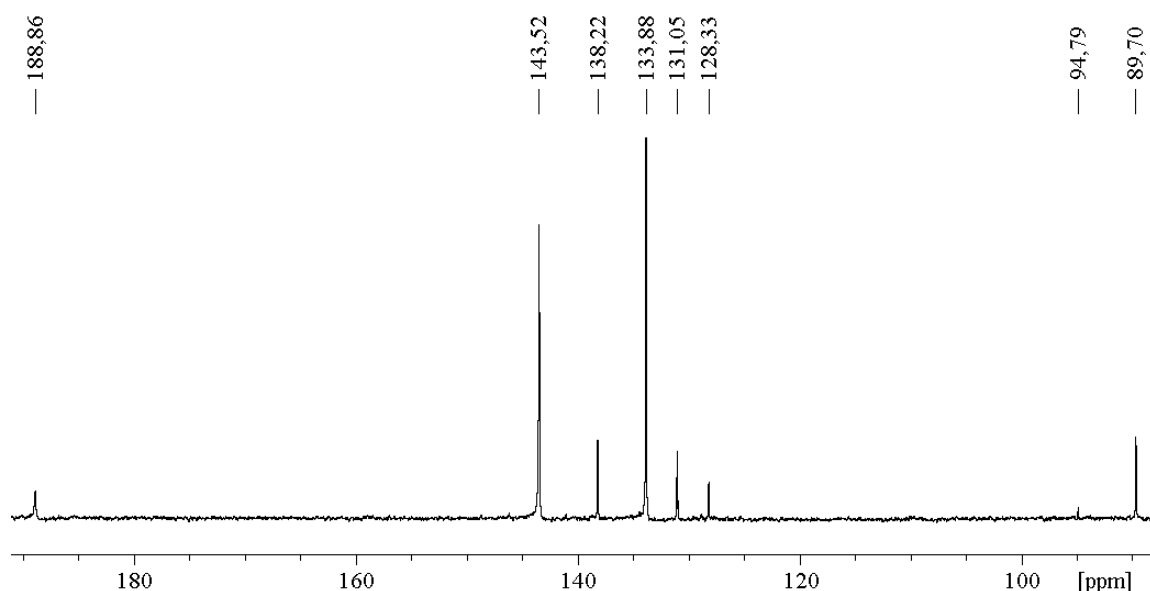


Abb. 20: Ausschnitt aus dem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **8** (200 MHz, [D₈]THF, 25 °C). Zu erkennen sind zwei Signalsätze, der von **8** (188,9 [*i*-C]; 143,5 [*o*-C]; 133,9 [*m*-C]; 89,7 [*p*-C]) und der vom Hydrolyseprodukt Iodbenzol (138,2 [*o*-C]; 131,1 [*m*-C]; 128,3 [*p*-C]; 94,8 [*i*-C]).

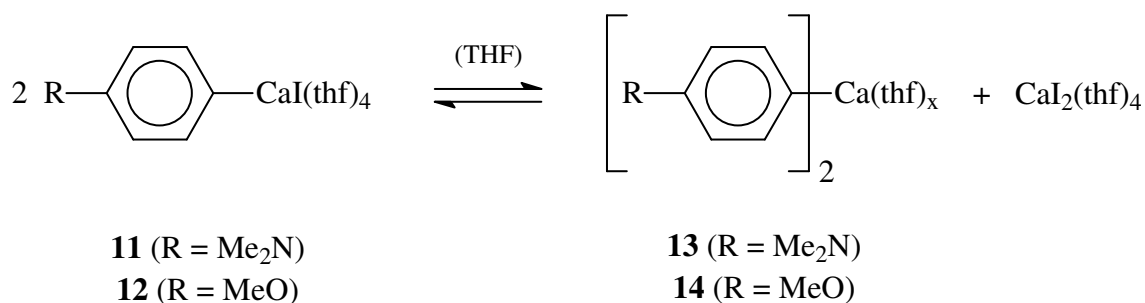
Neben dem Signalsatz von Iodbenzol, das sich bei der Präparation der Probe und durch Feuchtigkeitsspuren im $[D_8]$ THF aus **8** bildet, erkennt man den Hauptsignalsatz von **8**. Sehr auffällig und auf die hohe negative Ladungsdichte zurückzuführen ist die signifikante Tieffeldverschiebung der Resonanz des Kohlenstoffatoms C1, die bei 188,9 ppm liegt und auch bei **9** und **10** beobachtet wird. In abgeschwächter Form wirkt sich dieser Effekt auch auf die Kohlenstoffatome C2 und C6 aus, die ein Signal bei 143,5 ppm ergeben. Zusätzlich unterliegt die Resonanz des Kohlenstoffatoms C4 durch das an ihn gebundene Iodatom dem Schweratom-Effekt, der sich in der Hochfeldverschiebung zu dem Wert von 89,7 ppm äußert.

Die Einführung der elektronenschiebenden Dimethylamino-Gruppe in **11** schwächt die Tieffeldverschiebung des Signals des Kohlenstoffatoms C1 ab (173,6 ppm) und eine Hochfeldverschiebung der Kohlenstoffatome C3 und C5 ist erkennbar (111,8 ppm). Die Methoxy-Gruppe in **12** hat den gleichen Effekt auf die Resonanzen der Kohlenstoffatome und eine Verstärkung ist bei dem Vorhandensein von zwei Methoxy-Gruppen in beiden *ortho*-Positionen zu beobachten (siehe Unterkapitel 2.6).

2.2.3. Chemische Eigenschaften

Die chemischen Eigenschaften der Arylcalcium-Verbindungen mit heteroatomsubstituierter Arylgruppe gleichen mit Blick auf die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser denen der unsubstituierten Arylcalciumhalogenide, jedoch ergeben sich in Bezug auf die Löslichkeiten Unterschiede. Insbesondere die Verbindungen **11** und **12** lösen sich nur mäßig in THF, dafür sind sie jedoch gut in Diethylether und Benzol löslich.

Sowohl die 1H -NMR-Spektren als auch die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren von **11** und **12** beinhalten zwei Signalsätze, deren Verhältnis zueinander auch nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bleibt. Dieses Phänomen kann mit dem Vorliegen eines *Schlenk*-analogen Gleichgewichts erklärt werden, das für die Koexistenz von Arylcalciumhalogenid (**11** bzw. **12**) und Diarylcalcium-Verbindung (**13** bzw. **14**) in THF-Lösung verantwortlich und in Schema 6 dargestellt ist. Ein weiterer Beweis für die Anwesenheit eines solchen Gleichgewichts ist die Tatsache, dass Umkristallisationsversuche von **11** und **12** aus DME stets $CaI_2(dme)_2(thf)$ (**4**) ergeben.



Schema 6: *Schlenk*-analoges Gleichgewicht bei **11** und **12** in THF-Lösung. Kokristallisiertes THF wurde bei **11** nicht mit dargestellt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **11** ist in Abbildung 21 zu sehen. Im Spektrum erkennt man neben den beiden AA'XX'-Spinsystemen von **11** und **13** zusätzlich noch den Signalsatz von *N,N*-Dimethylanilin, dessen Signale sich teilweise mit dem XX'-Signal von **13** überlagern. Durch Integration der beiden AA'-Signale lässt sich bei einer Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ das Protonen-Verhältnis von **11** zu **13** mit rund 2,2 : 1 angeben. Dieses Verhältnis ist temperaturabhängig und verschiebt sich bei Temperaturerhöhung zu Gunsten der heteroleptischen Verbindung. Bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt es ungefähr 2,8 : 1. Unter der Berücksichtigung, dass **13** über zwei Arylgruppen verfügt, lässt sich das Konzentrationsverhältnis von **11** zu **13** bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit 4,4 : 1 abschätzen.

Für **12** ergeben sich ähnliche Verhältnisse, jedoch verschiebt sich das *Schlenk*-analoge Gleichgewicht bei einer Temperaturerhöhung zu Gunsten der homoleptischen Komponenten. Das Protonenverhältnis von **12** zu **14** ist bei einer Temperatur von $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit circa 10 : 1 zu beziffern, während es bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ annähernd 3,3 : 1 beträgt.

Zur Untersuchung der Reaktivität von **9** gegenüber Tetrahydrofuran wurde eine Lösung in $[\text{D}_8]\text{THF}$ hergestellt und die über einen Zeitraum von 50 Tagen eintretenden Veränderungen wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Ausschnitte aus den erhaltenen Spektren sind in Abbildung 22 untereinander dargestellt.

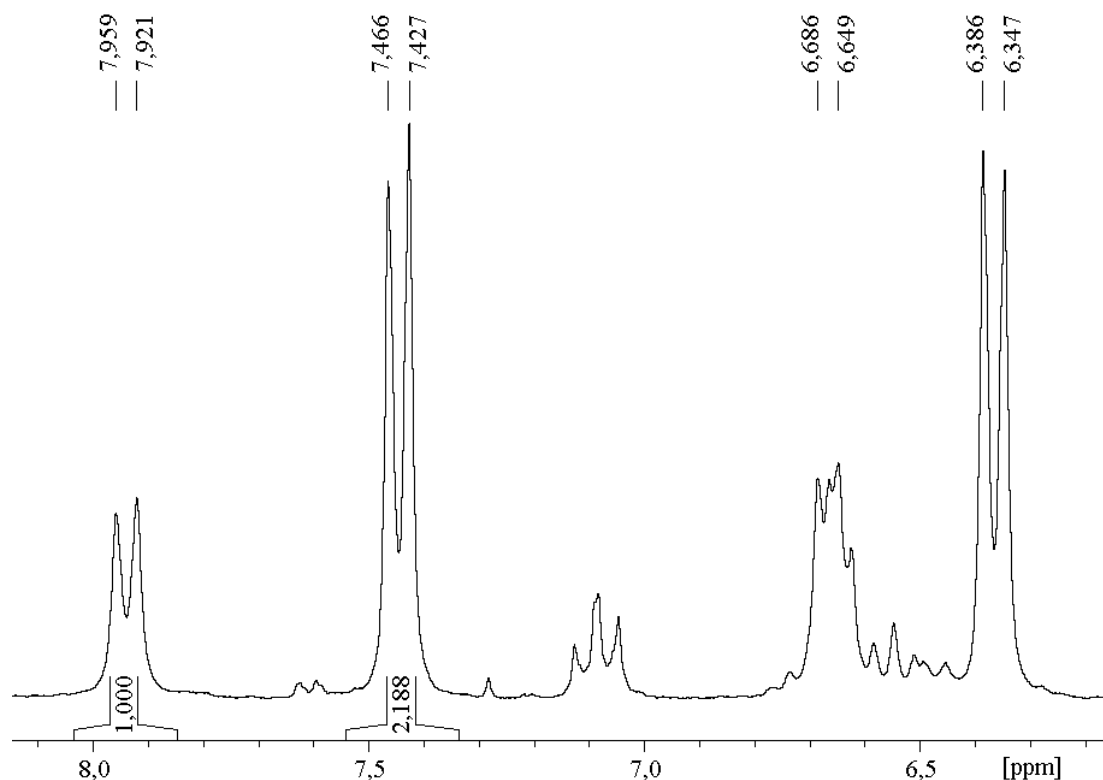
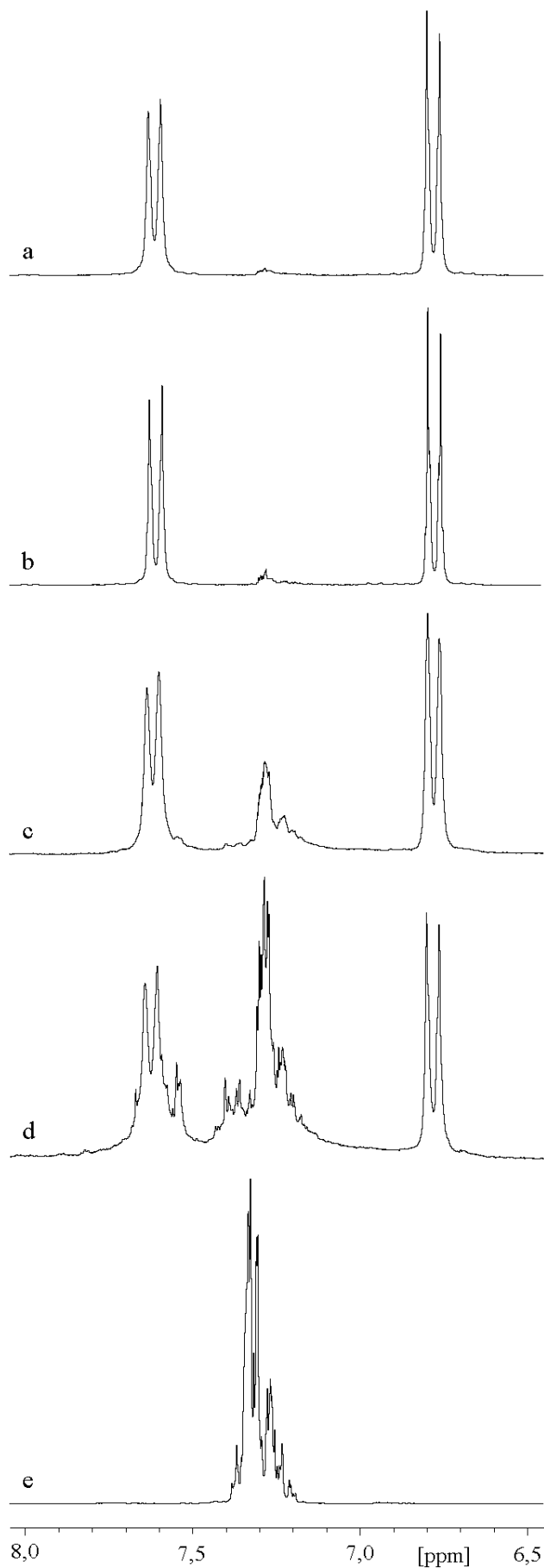


Abb. 21: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **11** (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, $-50\text{ }^\circ\text{C}$). Zu erkennen sind drei Signalsätze, der der Hauptkomponente **11** (6,37 [XX']; 7,45 [AA']), der der Nebenkompente **13** (6,67 [XX']; 7,94 [AA']), teilweise überlagert von den Signalen des *N,N*-Dimethylanilins) und der von *N,N*-Dimethylanilin (6,45-6,75; 7,03-7,15).

Spektrum a in Abbildung 22 wurde zwölf Stunden nach Präparation der Probe aufgenommen und es zeigt nur das charakteristische AA'XX'-Spinsystem von **9**. Nach zehn Tagen bei Raumtemperatur (Spektrum b) ist eine kleine Menge Chlorbenzol entstanden, die sich in Folge der Deprotonierung des Tetrahydrofurans nach Schema 3 gebildet hat. Nach 30 Tagen hat sich diese Menge deutlich vergrößert (Spektrum c) und binnen 50 Tagen (Spektrum d) hat bereits die Hauptmenge von **9** mit dem THF reagiert. Gleichzeitig vergrößert sich das Signal des Ethens bei 5,13 ppm, das hier nicht mit dargestellt ist. Vergleicht man Spektrum d mit dem von reinem Chlorbenzol (Spektrum e), so zeigt sich, dass neben Chlorbenzol noch weitere, nicht identifizierte Produkte in geringerer Menge entstanden sind. An der linken Schulter des Signals von Chlorbenzol ist ein zusätzliches AA'BB'-Spinsystem zu sehen, das wahrscheinlich von ebenfalls entstandenem 1-Chlor-4-deuterobenzol verursacht wird.

Abb. 22: ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Zersetzungsreaktion von **9** in THF-Lösung bei 25 °C (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C). a: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum, das zwölf Stunden nach der Synthese von **9** aufgenommen wurde. b: Nach 10 Tagen aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum. c: Nach 30 Tagen aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum. d: Nach 50 Tagen aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum. e: ^1H -NMR-Spektrum von Chlorbenzol.



2.3. Arylcalciumamide

In den vorangegangenen Unterkapiteln wurden untersucht, inwieweit die Variation der Arylgruppe in den Arylcalciumhalogeniden möglich ist und welche Auswirkungen sich auf deren chemische Eigenschaften ergeben. In diesem Kapitel wird diskutiert, ob sich das Halogenid-Anion ebenfalls austauschen und damit variieren lässt, eine Tatsache, die von den *Grignard*-Verbindungen her bekannt ist. So konnte beispielsweise heteroleptisches, dimeres $[t\text{BuMgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ von *Mulvey et al.* ^[147] synthetisiert und untersucht werden. Überlegungen dieser Art wurden von *Hanusa et al.* ^[148] auf Organocalcium-Verbindungen ausgedehnt, ihm gelang die Überführung von $[(i\text{Pr}_4\text{Cp})\text{CaI}]_2$ mit Kalium-bis-(trimethylsilyl)-amid in monomeres und heteroleptisches $[i\text{Pr}_4\text{Cp}]\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})$ und Kaliumiodid. An dieser Stelle soll auf die Substitution des Iodidions durch ein Amidion eingegangen werden, was je nach der Lage des *Schlenk*-analogen Gleichgewichts entweder zu heteroleptischen Arylcalciumamiden oder zu Diarylcalcium-Verbindungen und Calcium-bis-amiden führen kann.

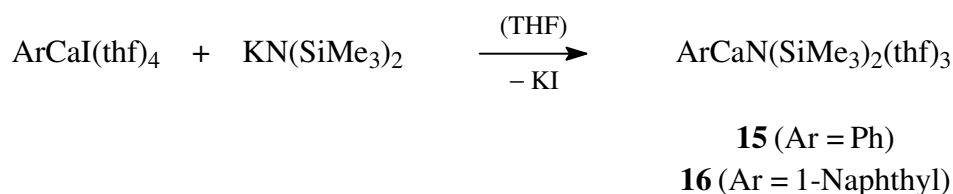
2.3.1. Synthesen

Die synthetisierten Arylcalciumamide aus den entsprechenden Edukten sind mit den erhaltenen Ausbeuten in Tabelle 4 zusammengefasst. Da von der Bis-(trimethylsilyl)-amid-Gruppe bekannt ist, dass sie niedrige Koordinationszahlen und mononukleare Verbindungen stabilisieren kann, sowie zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln beiträgt, wurde die Reaktion von Phenylcalciumiodid mit Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid) zuerst untersucht.

Werden äquimolare Mengen einer Lösung von **1** beziehungsweise **5** in THF mit einer Lösung von Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid) in THF zusammengegeben, so bildet sich im Rahmen einer Salzmetathese zunächst ein farbloser Niederschlag von Kaliumiodid, dessen Fällung nach einer Stunde vollständig ist. Nach der Filtration der Suspensionen kristallisieren nach Einengen und Abkühlen der Lösungen Phenylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf)₃ (**15**) beziehungsweise 1-Naphthylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf)₃ (**16**) in guten Ausbeuten aus. Die zu Grunde liegende Reaktionsgleichung ist in Schema 7 wiedergegeben.

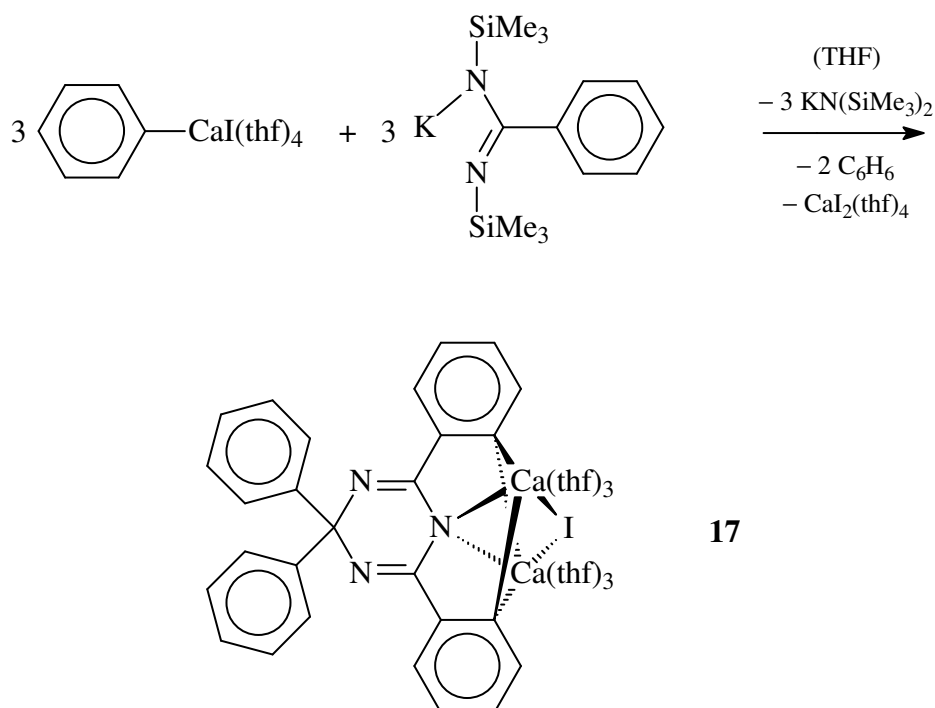
Edukte	Produkt	Ausbeute
Phenylcalciumiodid und Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)	Phenylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf) ₃ (15)	71 %
1-Naphthylcalciumiodid und Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)	1-Naphthylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf) ₃ (16)	80 %
Phenylcalciumiodid und Kalium-(bis-[<i>N,N'</i> -trimethylsilyl]-benzamidinat)	[(4,4-Diphenyl-2,6-bis-{1,2-phenylen}-1,3,5-triazacyclohexa-2,5-dien-1-yl)-dicalciumiodid](thf) ₆ ·PhMe (17)	20 %

Tab. 4: Synthetisierte heteroleptische Arylcalciumamide. Koordiniertes THF bei den Edukten wurde nicht mit dargestellt.



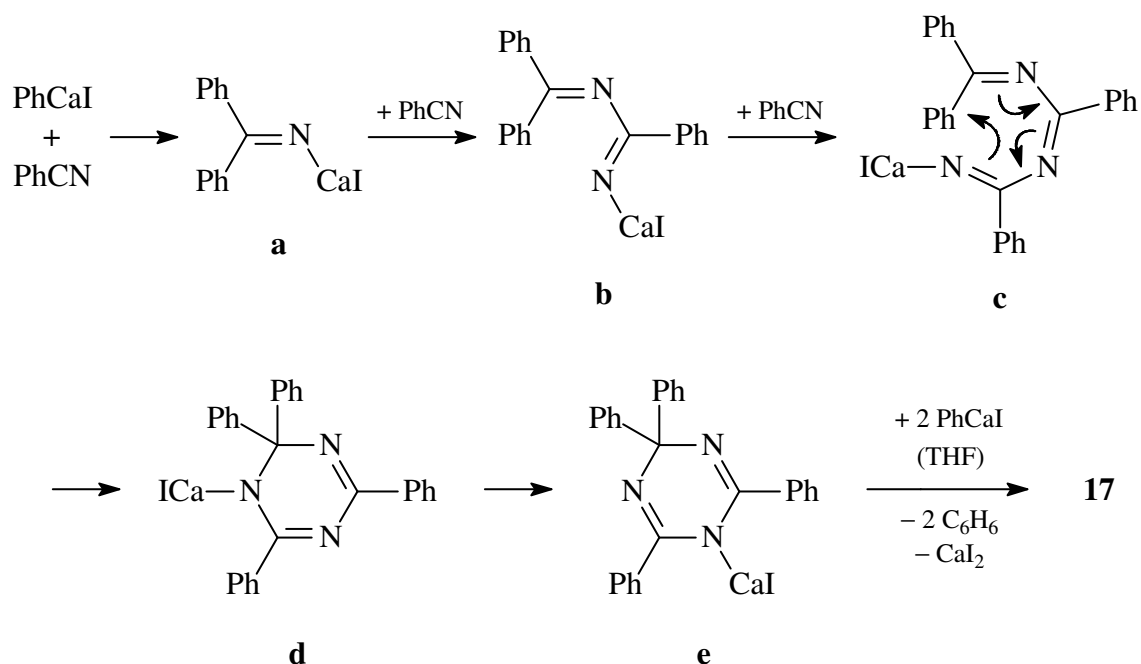
Schema 7: Synthese der heteroleptischen Arylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amide) **15** und **16** durch Salzmetathese.

Um eine Arylcalcium-Verbindung mit sterisch abgeschirmter Calcium-Kohlenstoff-Bindung zu erhalten, wurde **1** mit Kalium-(bis-[*N,N'*-trimethylsilyl]-benzamidinat) umgesetzt, jedoch konnte das erwartete Phenylcalcium-(bis-[*N,N'*-trimethylsilyl]-benzamidinat)(thf)_x nicht isoliert werden. Stattdessen kristallisiert aus THF-Lösung bei –90 °C zunächst nur Calciumdiiodid(thf)₄ aus. Nach Zugabe von Toluol und erneutem Abkühlen auf –90 °C werden farblose Kristalle von [(4,4-Diphenyl-2,6-bis-{1,2-phenylen}-1,3,5-triazacyclohexa-2,5-dien-1-yl)-dicalciumiodid](thf)₆·PhMe (**17**) erhalten, für dessen Bildung sich die in Schema 8 angegebene Gleichung formulieren lässt. Diese Verbindung besteht aus einem tetraphenyl-substituierten 1,4-Dihydrotriazin, bei dem die NH-Gruppierung und die Phenylgruppen in 2- und 6-Stellung jeweils in einer *ortho*-Position deprotoniert sind. Die Ladung dieses Trianions wird durch zwei koordinierte Calciumionen und ein Iodidion kompensiert.



Schema 8: Reaktionsgleichung zur Bildung von **17** aus **1** und Kalium-(bis-[*N,N'*-trimethylsilyl]-benzamidinat). Auf die Wiedergabe von kokristallisiertem Toluol bei **17** wurde verzichtet.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich, wie in Schema 9 dargestellt, erklären. Der entscheidende Schritt ist die langsame Spaltung des Kalium-(bis-[*N,N'*-trimethylsilyl]-benzamidinats) in Umkehrung zu dessen Bildung^[149] in Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid) und Benzonitril. Während **1** mit Benzonitril in einer direkten Reaktion zur Polymerisation des Nitrils führt, lässt sich langsam freiwerdendes Benzonitril durch Phenylcalciumiodid trimerisieren, wie es mit Phenylnatrium^[150, 151] bereits beobachtet wurde. Dabei addiert **1** zunächst an Benzonitril, wobei sich ein Calcium-Imid-Komplex (a) bildet, in dessen Calcium-Stickstoff-Bindung zwei weitere Moleküle Benzonitril inseriert werden können (b und c). Aus diesem Intermediat c ergibt sich nach einem Ringschluss ein 1,2-Dihydro-triazinid (d), das in Folge einer 1,3-Verschiebung der CaI-Gruppe in ein 1,4-Dihydro-triazinid (e) übergeht. Schließlich lassen sich zwei *ortho*-CH-Funktionen der Phenylgruppen in 2- und 6-Position durch zwei Äquivalente **1** im Sinne einer dirigierten *ortho*-Metallierung deprotonieren und die Eliminierung von Calciumdiiodid(thf)₄ führt zur Bildung von **17**.



Schema 9: Postulierter Mechanismus zur Bildung von **17** aus **1** und Benzonitril. An Calcium koordiniertes THF ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

Während Metathesereaktionen von Arylcalciumiodiden mit Kaliumamiden nahezu unlösliches, gut kristallisierendes und dadurch vollständig abtrennbares Kaliumiodid als Nebenprodukt ergeben, sind Lithium- und Natriumamide weniger gut geeignet. Da Lithium- und Natriumiodid vollständig beziehungsweise teilweise in THF löslich sind, erweist sich die Abtrennung vom Zielprodukt als problematisch.

2.3.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Die Verbindungen **15**, **16** und **17** sind wie die Arylcalciumhalogenide äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche, kristalline, farblose Feststoffe, die sich bei Raumtemperatur in Folge der Spaltung von THF langsam zersetzen und deshalb bei Temperaturen unterhalb von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt werden sollten. Die Substitution des Iodidions durch die sperrige Bis-(trimethylsilyl)-amid-Gruppe führt bei **15** und **16** einerseits zur Koordination von nur drei THF-Molekülen an das Calciumatom und erhöht andererseits die thermische Beständigkeit und die Löslichkeit. So ist **15** bereits unterhalb von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ lagerstabil und im Gegensatz zu **1** auch beispielsweise in Toluol gut löslich.

Die ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **15**, **16** und **17** sind in den Tabellen 6 und 7 in Unterkapitel 2.7 wiedergegeben. Die chemischen Verschiebungen der Wasserstoff- und

Kohlenstoffatome der Arylgruppen in **15** und **16** differieren nur geringfügig von denen in **1** und **5** beobachteten und sollen deshalb nicht näher diskutiert werden. Für die Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen werden chemische Verschiebungen von $-0,05$ ppm in **15** und $0,02$ ppm in **16** gefunden, die gegenüber dem Wert von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ ^[86] mit $0,33$ ppm hochfeldverschoben sind. Für die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Trimethylsilyl-Gruppen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten Werte von $5,8$ ppm und $6,6$ ppm für **15** beziehungsweise **16** ermittelt werden, die mit dem in $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ ^[86] beobachteten von $5,9$ ppm vergleichbar sind.

Auffällig am $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **17** ist wiederum die Tieffeldverschiebung des Signals der *ortho*-metallierten Kohlenstoffatome mit einem Wert von $190,7$ ppm, auf dessen Ursache bereits ausführlich in Abschnitt 2.1.3 eingegangen wurde. Abschließend bleibt noch festzuhalten, dass bei keiner Verbindung spektroskopische Beweise für das Vorhandensein eines *Schlenk*-analogen Gleichgewichts gefunden werden konnten.

2.3.3. Molekülstrukturen

Im Folgenden werden die Molekülstrukturen der Verbindungen **15**, **16** und **17** betrachtet. Kristalle von **15**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung von Phenylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid) über Nacht auf -90 °C erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 23 gezeigt.

Auf Grund des hohen sterischen Anspruchs der Bis-(trimethylsilyl)-amid-Gruppe findet man in **15** ein fünffach koordiniertes Calciumatom, das sich in einer quasi-oktaedrischen Umgebung befindet, in der die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Gruppe eine axiale und eine äquatoriale Koordinationsstelle besetzt. Die Phenylgruppe nimmt die verbleibende axiale Position ein und die drei THF-Moleküle befinden sich in der äquatorialen Ebene. Diese Anordnung führt zu einem stumpfen C1-Ca-N1-Winkel mit $128,7(1)^\circ$ und einer stark geneigten Phenylgruppe, wie es an den um 10° voneinander abweichenden Ca-C1-C2- und Ca-C1-C6-Winkeln zu sehen ist (siehe Abschnitt 2.1.4). Wegen der höheren Koordinationszahl ist der Calcium-Stickstoff-Abstand mit $234,7(2)$ pm etwas größer als der im tetraedrischen $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ mit $230,1(6)$ pm ^[152]. Auf der anderen Seite existiert gegenüber oktaedrisch aufgebautem **3** ein relativ kurzer Calcium-Kohlenstoff-Abstand mit $253,4(3)$ pm. Die Winkelsumme um das Stickstoffatom beträgt 360° , damit ist dieses Atom wie bei den Erdalkalimetall-bis-(bis-[trimethylsilyl]-amiden) ^[84] planar umgeben und sp^2 -hybridisiert.

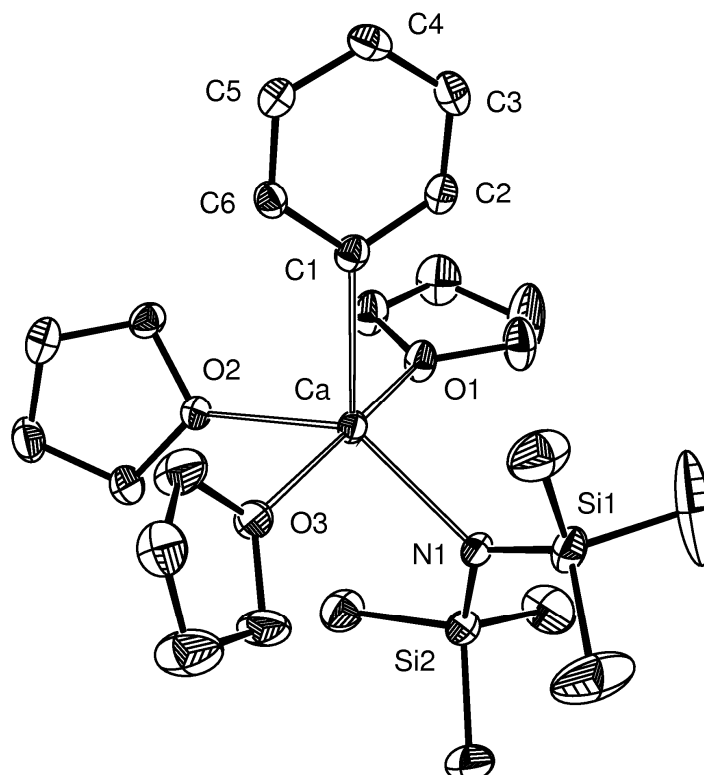


Abb. 23: Molekülstruktur von **15**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-C1 253,4(3); Ca-N1 234,7(2); Ca-O1 239,2(2); Ca-O2 241,4(2); Ca-O3 241,0(2); N1-Si1 167,6(3); N1-Si2 168,5(3); C1-C2 140,9(4); C1-C6 140,7(4); C2-C3 138,2(5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca-C1-C2 118,9(2); Ca-C1-C6 129,0(2); C1-Ca-N1 128,70(10); C1-Ca-O1 90,70(9); C1-Ca-O2 96,84(8); C1-Ca-O3 98,18(9); N1-Ca-O1 89,98(8); N1-Ca-O2 134,44(9); N1-Ca-O3 91,21(8); Ca-N1-Si1 118,70(14); Ca-N1-Si2 113,66(13); Si1-N1-Si2 127,64(15); C2-C1-C6 112,1(3); C1-C2-C3 124,8(3); C1-C6-C5 124,7(3).

Kristalle von **16**, die sich für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen eigneten, wurden aus einer THF-Lösung bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die daraus resultierende Molekülstruktur ist in Abbildung 24 dargestellt.

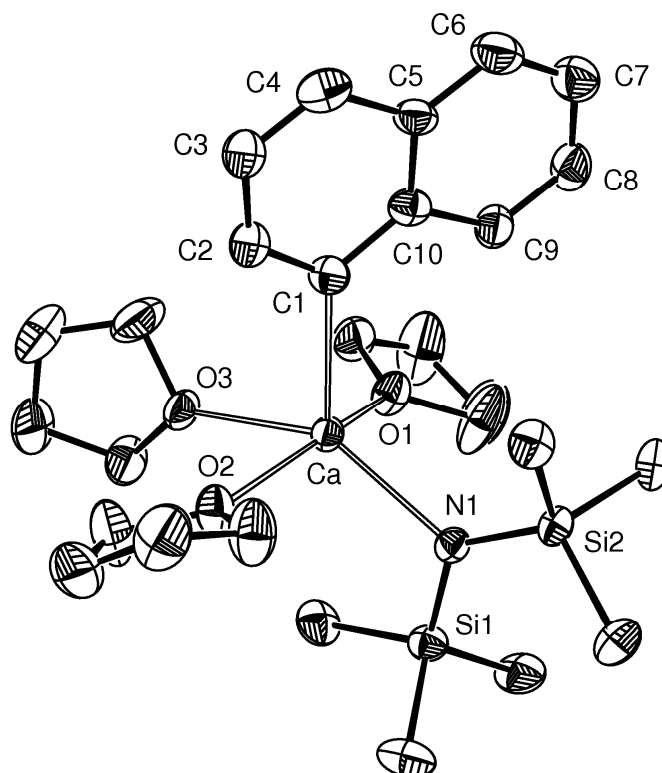


Abb. 24: Molekülstruktur von **16**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-C1 251,4(6); Ca-N1 235,0(4); Ca-O1 238,3(4); Ca-O2 239,5(5); Ca-O3 241,6(4); N1-Si1 166,4(5); N1-Si2 169,0(5); C1-C2 136,6(8); C1-C10 142,0(9); C2-C3 142,0(10). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca-C1-C2 121,6(5); Ca-C1-C10 125,9(4); C1-Ca-N1 116,48(18); C1-Ca-O1 104,2(2); C1-Ca-O2 91,76(19); C1-Ca-O3 97,85(17); N1-Ca-O1 93,16(15); N1-Ca-O2 92,93(16); N1-Ca-O3 145,28(15); Ca-N1-Si1 108,7(2); Ca-N1-Si2 125,9(2); Si1-N1-Si2 125,4(3); C2-C1-C10 112,4(6); C1-C2-C3 126,4(6); C1-C10-C5 125,4(6); Ca \cdots Si1 328,55(19); Ca \cdots Si2 361,09(18).

Verbindung **16** besitzt ein pentakoordiniertes Calciumatom und ist isostrukturell zu **15** aufgebaut. Die niedrige Koordinationszahl hat zur Folge, dass die 1-Naphthyl-Gruppe zu einer Koordinationslücke am Zentralatom gedreht ist, woraus sich mit 121,6(5)° und 125,9(4)° ähnliche exocyclische Ca-C1-C2- und Ca-C1-C10-Winkel ergeben. Des Weiteren sind eine sehr kurze Calcium-Kohlenstoff-Bindung mit 251,4(6) pm und ein sehr kleiner endocyclischer C2-C1-C10-Winkel mit 112,4(6)° festzustellen. Das Bis-(trimethylsilyl)-amid-Fragment weist wie in **15** ein planar umgebenes Stickstoffatom mit vergleichsweise kurzen Silicium-Stickstoff-Abständen von 166,4(5) pm und 169,0(5) pm auf. Nach Aussagen von *Hanusa et al.* ^[153] korrelieren diese Abstände mit der Ionizität der Metall-Stickstoff-Bindung und werden mit zunehmendem ionischen Charakter dieser

geringer. Durch eine höhere negative Ladungsdichte auf dem planar umgebenen Stickstoffatom steigt der Einfluss der Rückbindung des freien Elektronenpaares im p_z -Atomorbital des Stickstoffatoms in das antibindende σ^* -Molekülorbital der Silicium-Kohlenstoff-Bindung, was zu deren Verkürzung führt. In Folge agostischer Wechselwirkungen zwischen dem Calcium- und den Siliciumatomen kann ein relativ kurzer $\text{Ca}\cdots\text{Si1}$ -Kontakt mit 328,55(19) pm beobachtet werden, der zu einem kleinen Ca-N1-Si1 -Winkel mit 108,7(2) ° führt. Der deutlich größere Ca-N1-Si2 -Winkel mit 125,9(2) ° bedingt hingegen einen größeren $\text{Ca}\cdots\text{Si2}$ -Kontakt mit 361,09(18) pm.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **17** erhält man aus einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Toluol bei -90 °C. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 25 gezeigt.

In **17** sind beide Calciumatome siebenfach koordiniert und die großen Calcium-Stickstoff-Abstände zu der 1,4-Dihydrotriazinid-Gruppe von 250,2(8) pm und 251,2(8) pm lassen sich einerseits auf die hohe Koordinationszahl der Calciumatome und andererseits auf die Brückenfunktion dieses Anions zurückführen. Während sich mit 265,7(7) pm und 269,4(7) pm ebenfalls lange Calcium-Kohlenstoff-Bindungslängen ergeben, sind die Calcium-Iod-Abstände mit 324,3(2) pm und 325,8(2) pm nur geringfügig größer als der in **2** mit 319,24(11) pm beobachtete, aber erheblich länger als die im dimeren, ebenfalls verbrückende Iodatome enthaltenden $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}_5\text{H}_2]\text{CaI}(\text{thf})_2$ mit 306,6(4) pm und 310,2(4) pm ^[154]. Die Ursache dafür ist bei der starken elektrostatischen Anziehung zwischen dem weichen, polarisierbaren Iodidion und den doppelt positiv geladenen Calciumionen zu suchen, wobei ein kleiner Ca1-I-Ca2 -Winkel von 57,88(5) ° entsteht. Da die beiden Calciumatome durch vier verbrückende Anionen zusammengehalten werden, ergibt sich ein sehr kurzer Calcium-Calcium-Kontakt von 314,6(3) pm.

Das 2,6-Bis-(1,2-phenylen)-1,4-dihydrotriazinid-Fragment ist planar aufgebaut. Die negative Ladung ist auf dem 1,4-Dihydrotriazin-Ring lokalisiert, da auf Grund der C1-C2 -Bindungslänge von 150,6(9) pm eine Delokalisierung in die Phenylen-Einheiten ausgeschlossen werden kann. Die negative Ladungsdichte ist am Stickstoffatom N1 als Folge der räumlichen Nähe von zwei Kationen am größten. Die N2-C1 -Doppelbindung weist einen Wert von 128,4(8) pm auf und ist damit signifikant kürzer als die N1-C1 -Bindung mit 137,0(7) pm. Die N2-C8 -Bindung ist auf Grund der sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms C8 und seiner verzerrt-tetraedrischen Umgebung verlängert. Im Vergleich dazu sind die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen im 2,4,6-Triphenyl-

1,3,5-triazin ^[155] durchschnittlich 134(1) pm lang, während die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände zwischen der Triazin-Gruppe und den Phenylsubstituenten 148(1) pm betragen.

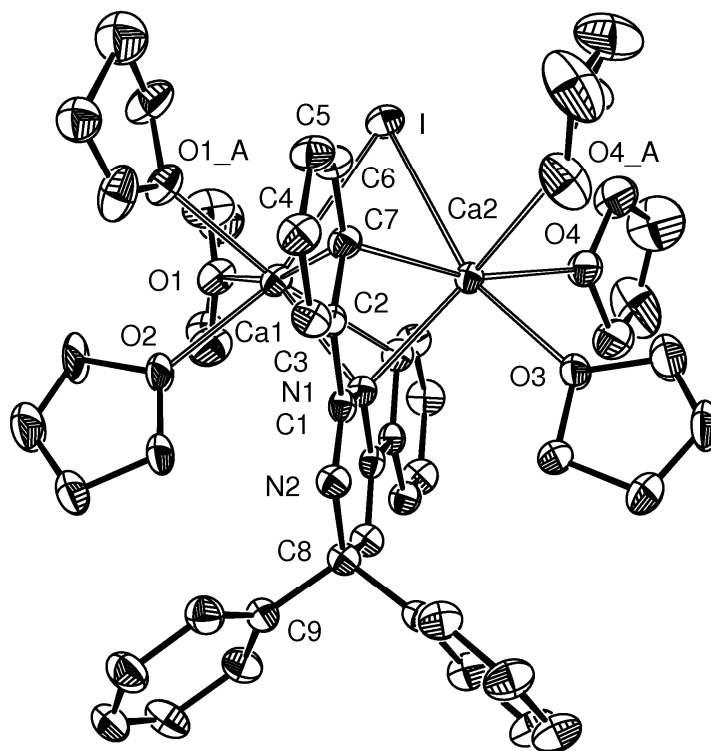


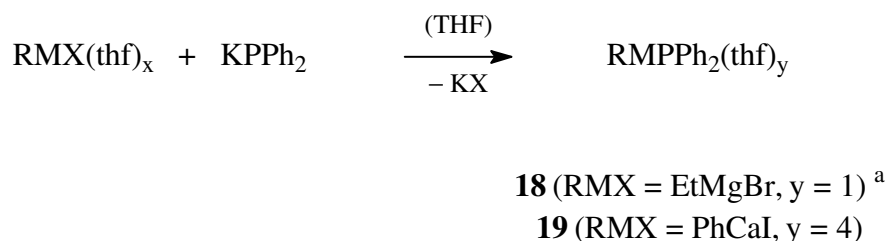
Abb. 25: Molekülstruktur von **17**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die durch die kristallografische Spiegelebene ($x, 1-y, z$) erzeugten Atome sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Eine Methylengruppe der THF-Moleküle mit den Sauerstoffatomen O1 und O1_A sind fehlgeordnet und wurden deshalb nicht anisotrop verfeinert. Kokristallisiertes Toluol und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1...Ca2 314,6(3); Ca1-C7 269,4(7); Ca2-C7 265,7(7); Ca1-N1 250,2(8); Ca2-N1 251,2(8); Ca1-I 324,3(2); Ca2-I 325,8(2); Ca1-O1 244,4(5); Ca1-O2 239,0(8); Ca2-O3 241,6(8); Ca2-O4 246,7(5); N1-C1 137,0(7); N2-C1 128,4(8); N2-C8 148,6(7); C1-C2 150,6(9); C8-C9 151,5(14). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca1-C7-Ca2 72,02(18); C7-Ca1-C7_A 104,5(3); C7-Ca1-N1 61,07(17); C7-Ca2-N1 61,47(17); C7-Ca1-O1 166,2(2); C7-Ca1-O2 110,12(19); Ca1-N1-Ca2 77,7(2); Ca1-I-Ca2 57,88(5); N1-Ca1-I 112,60(19); O1-Ca1-O1_A 88,4(3); O1-Ca1-O2 77,7(2); C2-C7-C6 114,2(6).

2.4. Organoerdalkalimetallphosphanide

In diesem Unterkapitel soll der Frage nachgegangen werden, ob sich durch Salzmetathese mit Anlehnung an die Synthesen der Arylcalciumamide auch heteroleptische Organoerdalkalimetallphosphanide erhalten und charakterisieren lassen.

2.4.1. Synthesen

Wird eine THF-Lösung von Ethylmagnesiumbromid beziehungsweise von **1** mit in THF gelöstem Kalium-(diphenylphosphanid) in äquimolarem Verhältnis zusammengegeben, so lässt sich wie bei der Synthese der Arylcalciumamide die Bildung von schwer löslichem Kaliumbromid beziehungsweise -iodid beobachten. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde bei Raumtemperatur sind die Fällungen vollständig und aus dem Filtrat kann im Fall von Ethylmagnesiumbromid nach Einengen und Abkühlen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ das eindimensional polymere [Ethylmagnesium-(diphenylphosphanid)(thf)] $_{\infty}$ (**18**) in mäßiger Ausbeute erhalten werden. Die Verwendung von **1** führt zur Bildung von monomerem Phenylcalcium-(diphenylphosphanid)(thf) $_4$ ·THF (**19**) in guter Ausbeute. Die zu Grunde liegende Reaktion ist in Schema 10 dargestellt. **18** ist literaturbekannt, wurde jedoch spektroskopisch und strukturell noch nicht untersucht. *Issleib* und *Deylig* ^[81] erhielten es aus Ethylmagnesiumbromid und Kalium-(diphenylphosphanid) in Diethylether, *Issleib* und *Krech* ^[156] gelang die Synthese durch Spaltung von Tetraphenyldiphosphan mit Diethylmagnesium in Di-*n*-butylether.



Schema 10: Synthese der heteroleptischen Organoerdalkalimetall-(diphenylphosphanide). ^{a)} **18** liegt im kristallinen Zustand als eindimensionales Koordinationspolymer vor.

In Tabelle 5 sind zusammenfassend die verwendeten Edukte, die erhaltenen Produkte und die erreichten Ausbeuten angegeben.

Edukte	Produkt	Ausbeute
Ethylmagnesiumbromid und Kalium-(diphenylphosphanid)	[Ethylmagnesium-(diphenylphosphanid)(thf)] _∞ (18)	55 %
Phenylcalciumiodid und Kalium-(diphenylphosphanid)	Phenylcalcium-(diphenylphosphanid)(thf) ₄ ·THF (19)	84 %

Tab. 5: Synthetisierte heteroleptische Organoerdalkalimetall-(diphenylphosphanide). Koordiniertes THF bei den Edukten wurde nicht mit dargestellt.

2.4.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Die beiden Organoerdalkalimetall-(diphenylphosphanide) sind wie die entsprechenden Arylcalciumhalogenide sauerstoff-, feuchtigkeits- und temperaturempfindliche Substanzen, die bei tiefen Temperaturen und in einer Inertgasatmosphäre aufbewahrt werden müssen. Die Substitution des Halogenidions durch die Diphenylphosphanid-Gruppe führt nicht zu einem nennenswerten Stabilitätsgewinn und einem in THF-Lösung beobachtbaren *Schlenk*-analogen Gleichgewicht.

Die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten von **18** und **19** befinden sich in den Tabellen 6 und 7 im Unterkapitel 2.7, die ³¹P{¹H}-NMR-Daten sind in Tabelle 19 im Unterkapitel 4.3 zusammengestellt. Die Resonanz der Methylen-Protonen in **18** weist im ¹H-NMR-Spektrum mit –0,62 ppm eine deutliche Hochfeldverschiebung auf. Dasselbe gilt für das Signal des Methylen-Kohlenstoffatoms im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum mit einem Wert von –2,1 ppm, der dem in EtMgBr [¹³¹] gefundenen mit –2,9 ppm sehr ähnlich ist. Eine Tieffeldverschiebung hingegen erfahren die Resonanzen der zur Diphenylphosphanid-Gruppe gehörigen *i*-Kohlenstoffatome zu einem Wert von 148,8 ppm. Außerdem sind P-C-Kopplungen zu beobachten, die zwischen dem Phosphor- und den *i*-Kohlenstoffatomen am größten sind (¹J_{P,C} = 31,5 Hz) und in Richtung der *o*-Kohlenstoffatome (²J_{P,C} = 16,2 Hz) deutlich abnehmen. Für die Kopplungen zu den *m*-Kohlenstoffatomen ergibt sich ein Wert von ³J_{P,C} = 5,8 Hz, während die ⁴J_{P,C}-Kopplungen zu den *p*-Kohlenstoffatomen nicht mehr aufgelöst werden können. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei –45,2 ppm, ein Wert, der stark von der chemischen Verschiebung des Phosphoratoms im Edukt KPh₂ [¹⁵⁷] mit –10,0 ppm abweicht.

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in **19** sind mit denen der an Calcium gebundene Phenylgruppe in **2** und der Diphenylphosphanid-Gruppe in **18**

vergleichbar. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ergibt sich für das Phosphoratom eine Verschiebung von $-13,9$ ppm, die dem Wert von KPPH_2 sehr nahe kommt.

2.4.3. Molekülstrukturen

Gelbe Kristalle von **18**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man, indem eine bei Raumtemperatur gesättigte THF-Lösung über Nacht auf -40 °C abgekühlt wird. In der asymmetrischen Einheit kristallisieren zwei symmetrieunabhängige Moleküle 'a' und 'b', deren Bindungslängen und -winkel jedoch nicht signifikant voneinander abweichen, so dass sich nachfolgende Betrachtungen nur auf das Molekül 'a' beziehen. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 26 gezeigt. Im oberen Teil ist die asymmetrische Einheit des Moleküls 'a' abgebildet, im unteren Teil ist ein Ausschnitt aus der polymeren Strangstruktur zu sehen.

In **18** weist das Magnesiumatom die Koordinationzahl vier auf und ist verzerrt tetraedrisch von zwei Diphenylphosphanid-Gruppen, einer Ethylgruppe und einem Molekül THF umgeben. Die Diphenylphosphanid-Gruppen verbrücken die Magnesiumatome miteinander, so dass sich einerseits auch für das Phosphoratom eine verzerrt-tetraedrische Umgebung ergibt und andererseits ein polymerer Strang aufgebaut wird. Die Magnesium-Phosphor-Abstände unterscheiden sich mit $260,90(8)$ pm und $263,46(7)$ pm nur geringfügig voneinander, sind aber im Vergleich zu denen in $\text{Mg}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ ^[158] mit $250,31(6)$ pm gefundenen deutlich länger, was sich auf die Funktion der Diphenylphosphanid-Gruppen als Brückenliganden zurückführen lässt. Die Werte für die Magnesium-Kohlenstoff-Bindung mit $213,6(2)$ pm und die Magnesium-Sauerstoff-Bindung mit $204,7(14)$ pm liegen im erwarteten Bereich, was ein Vergleich mit der Mg-C- ($216(2)$ pm) und der Mg-O-Bindung ($205(2)$ pm) in $\text{EtMgBr}(\text{OEt}_2)_2$ ^[159, 160] zeigt.

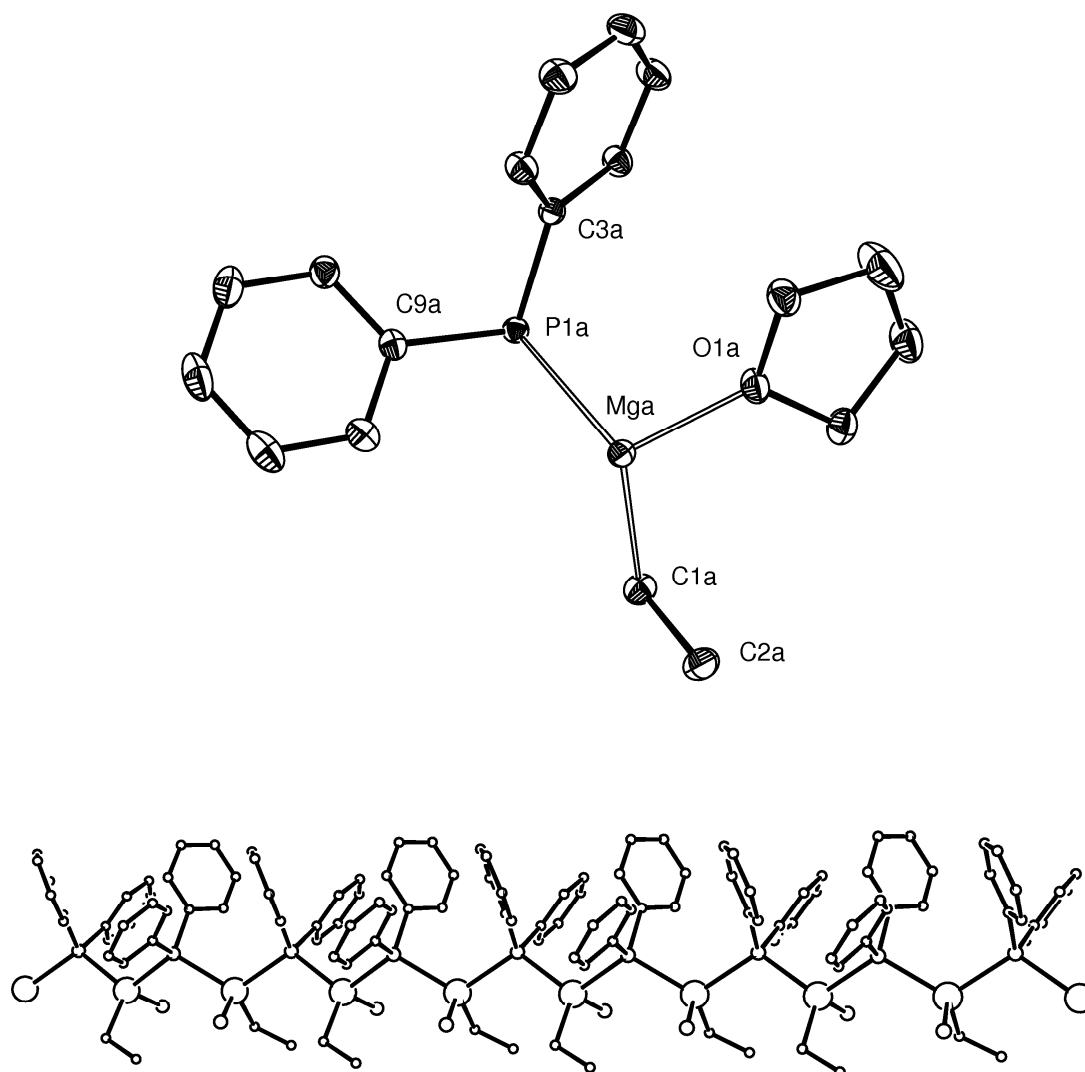


Abb. 26: Molekülstruktur von **18**. Oben: Von den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen 'a' und 'b' im Kristall ist die asymmetrische Einheit des Moleküls 'a' dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die beiden kristallografischen Spiegelebenen ($3/2-x, y-1/2, z$) bzw. ($3/2-x, 1/2+y, z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' bzw. 'B' gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Unten: Ausschnitt aus der polymeren Struktur. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Von den THF-Molekülen sind nur die Sauerstoffatome gezeigt, auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde ebenfalls verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mga...Mga_A 439,4(1); Mga-P1a 260,90(8); Mga-P1a_A 263,46(7); Mga-C1a 213,6(2); Mga-O1a 204,7(14); P1a-C3a 183,53(18); P1a-C9a 183,49(19); C1a-C2a 152,2(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mga-P1a-Mga_B 113,85(3); Mga-C1a-C2a 113,30(14); P1a-Mga-P1a_A 116,17(3); C1a-Mga-P1a 117,03(6); C1a-Mga-P1a_A 109,93(6); C1a-Mga-O1a 108,52(7); P1a-Mga-O1a 103,53(5); P1a_A-Mga-O1a 99,64(5); C3a-P1a-C9a 104,35(8).

Ebenfalls gelbe Kristalle von **19** werden erhalten, wenn eine gesättigte THF-Lösung für drei Tage bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt wird. Die asymmetrische Einheit enthält wiederum zwei kristallografisch unabhängige Moleküle 'a' und 'b', die einander sehr ähnlich sind. Demzufolge beschränkt sich die folgende Diskussion nur auf das Molekül 'a', dessen Molekülstruktur in Abbildung 27 dargestellt ist.

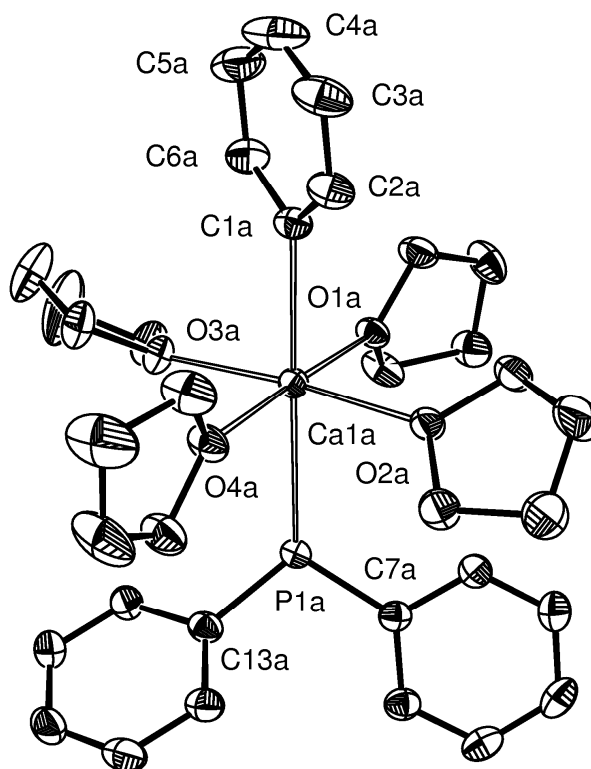


Abb. 27: Molekülstruktur von **19**. Von den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen 'a' und 'b' im Kristall ist nur Molekül 'a' dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Kokristallisiertes THF und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1a-C1a 253,4(5); Ca1a-P1a 300,96(15); Ca1a-O1a 238,8(3); Ca1a-O2a 236,9(3); Ca1a-O3a 235,5(3); Ca1a-O4a 238,9(3); P1a-C7a 180,6(5); P1a-C13a 180,8(5); C1a-C2a 139,4(7); C1a-C6a 141,2(8); C2a-C3a 139,0(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1a-Ca1a-P1a 174,09(12); Ca1a-P1a-C7a 116,80(15); Ca1a-P1a-C13a 115,42(16); Ca1a-C1a-C2a 128,0(4); Ca1a-C1a-C6a 118,8(4); C1a-Ca1a-O1a 90,98(14); C1a-Ca1a-O2a 91,85(15); C1a-Ca1a-O3a 90,62(15); C1a-Ca1a-O4a 91,29(14); P1a-Ca1a-O1a 83,68(8); C7a-P1a-C13a 107,9(2); C1a-C2a-C3a 124,4(6); C1a-C6a-C5a 123,6(6); C2a-C1a-C6a 113,1(5).

In **19** befindet sich das Calciumatom in einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationssphäre, in der die Phenyl- und die Diphenylphosphanid-Gruppe *trans*-ständig zueinander angeordnet sind und die Calcium-Sauerstoff-Bindungen zu den THF-Molekülen die äquatoriale Ebene bilden. Damit besitzt dieses Molekül das gleiche $\text{PhCa}(\text{thf})_4$ -Fragment wie ein Molekül von **3** und unterscheidet sich von diesem nur durch den Ersatz des Bromidions durch die Diphenylphosphanid-Gruppe. Die Winkelsumme am Phosphoratom beträgt $340,12^\circ$, womit diesem eine verzerrt-tetraedrische Umgebung zukommt. Während in $\text{Ca}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_4$ ^[161] eine Calcium-Phosphor-Bindungslänge von 291,8(2) pm und im heteroleptischen $[\text{CH}\{\text{C}(\text{Me})\text{N-Dipp}\}_2]\text{Ca}(\text{PPh}_2)(\text{thf})$ ^[105] ein Calcium-Phosphor-Abstand von 287,2(4) pm beobachtet werden, ist der in **19** ermittelte Ca1a-P1a-Abstand von 300,96(15) pm als lang zu bezeichnen. Im Gegensatz dazu existieren eine verhältnismäßig kurze Calcium-Kohlenstoff-Bindung mit 253,4(5) pm und kurze Calcium-Sauerstoff-Abstände, die in einem Bereich von 235,5(3) pm und 238,9(3) pm liegen.

2.5. Diarylcalcium-Verbindungen

Während die bisher besprochenen Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5**, **6**, **8**, **9**, **10**, **15**, **16** und **19** sowohl im festen als auch im gelösten Zustand als heteroleptische Arylcalcium-Verbindungen vorliegen, konnte bei **11** und **12** in THF-Lösung die Bildung von den homoleptischen Diarylcalcium-Verbindungen **13** und **14** beobachtet werden, die sich jedoch nicht isolieren ließen. Im nachfolgenden Unterkapitel wird untersucht, ob sich zum einen Direktsynthesen von Arylcalciumhalogeniden auch in Diethylether durchführen lassen und ob andererseits durch eine günstigere Lage des *Schlenk*-analogen Gleichgewichts Diarylcalcium-Verbindungen isoliert und charakterisiert werden können. So wird beispielsweise über die Struktur von solvensfreiem Diphenylcalcium bislang nur spekuliert. Einige theoretische Betrachtungen favorisieren ein Dimeres mit jeweils zwei σ -Bindungen und einer zusätzlichen η^6 - π -Wechselwirkung einer Phenylgruppe für jedes Calciumatom ^[72], während andere Rechnungen nur sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Calcium und aromatischen Systemen vorhersagen ^[162]. Erst kürzlich gelang *Fischer* ^[163] die Synthese und strukturelle Charakterisierung von mononuklearem Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-calcium(thf)₃.

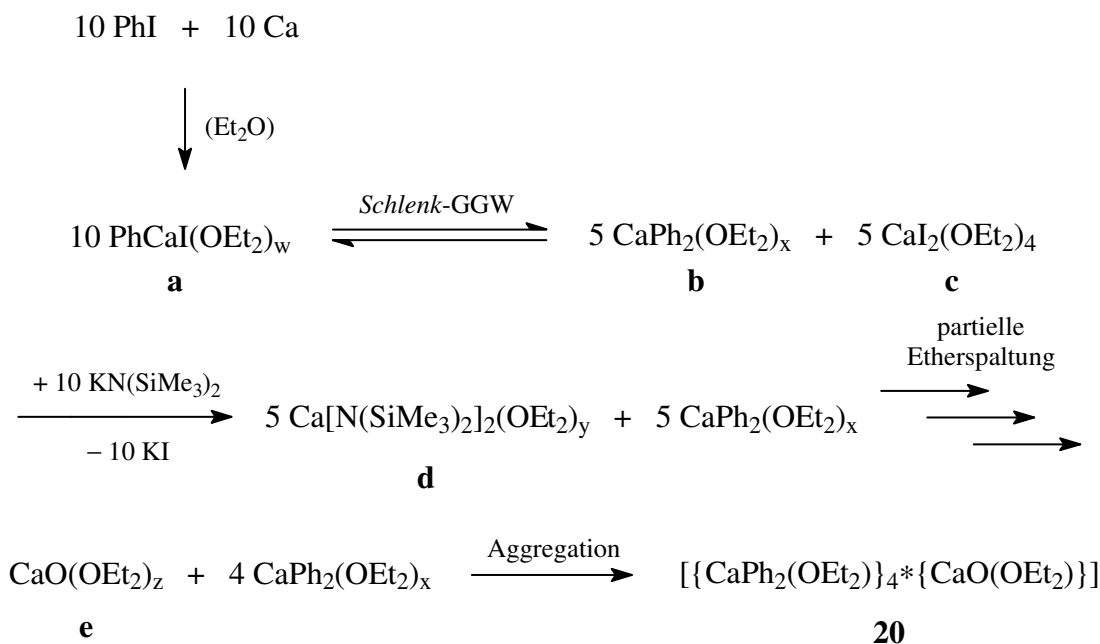
2.5.1. Syntheseveruche

Iodbenzol lässt sich auch in Diethylether mit aktiviertem Calcium zur Reaktion bringen und nach sieben Stunden Reaktionszeit bei 25 °C wurde ein Umsatz von 82 % registriert. Jedoch lässt sich die Direktsynthese in Diethylether schlechter initiieren und kontrollieren als in THF, sie setzt in der Regel schlagartig ein und die stark exotherme Reaktion kann zum Sieden der Reaktionsmischung führen. Außerdem sind für die oxidative Addition höhere Temperaturen erforderlich. Während Iodbenzol in THF bereits bei –25 °C mit Calcium reagiert, wird in Diethylether erst oberhalb von 10 °C eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Bisher ließ sich nur Iodbenzol in guten Ausbeuten mit Calcium umsetzen, andere Substrate wie Brombenzol oder 4-Iodanisol reagieren bei Raumtemperatur nicht mit aktiviertem Calcium in Diethylether. In Kohlenwasserstoffen konnten auf Grund fehlender Donormoleküle generell keine oxidativen Additionen von Halogenarenen an Calcium beobachtet werden.

Beim Abkühlen der Reaktionslösung auf –90 °C kristallisiert ausschließlich CaI₂(OEt₂)₄ (c) ^[164] aus. Das ebenfalls gebildete Diphenylcalcium (b) lässt sich selbst nach

mehrmaligem Einengen der Lösung und Abtrennen des Calciumdiodids nicht isolieren, da es selbst bei sehr niedrigen Temperaturen in Diethylether noch gut löslich ist. Folglich tritt bei einer Lösung von Phenylcalciumiodid in Diethylether ein *Schlenk*-analoges Gleichgewicht in Erscheinung, das in Schema 11 dargestellt ist.

In einem folgenden Versuch wurde zu einer etherischen Lösung von Phenylcalciumiodid die stöchiometrische Menge an Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid) gegeben, wodurch sich das Iodid sofort quantitativ als Kaliumiodid abtrennen ließ. Das dabei entstandene Calcium-bis-[bis-(trimethylsilyl)-amid] (d) ist in Diethylether sehr gut löslich, wodurch sich das Löslichkeitsverhältnis umkehrt und das schwerer lösliche Diphenylcalcium nach starkem Abkühlen der Lösung zuerst kristallisieren sollte. Dieses ist jedoch außerordentlich reaktiv und ein Teil davon spaltet Diethylether unter Bildung von Benzol, Calciumoxid und Ethen (siehe Abschnitt 2.1.2). Die solvatisierten Calciumoxid-Fragmente (e) bilden in Lösung mit überschüssigem Diphenylcalcium (b) einen Cluster, der bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Zusammensetzung $[\{\text{CaPh}_2(\text{OEt}_2)\}_4 \cdot \{\text{CaO}(\text{OEt}_2)\}]$ (**20**) in einer Ausbeute von 30 % kristallisiert.



Schema 11: Postulierter Mechanismus zur Bildung von **20** aus aktiviertem Calcium, Iodbenzol und Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid) in Diethylether.

Während sauerstoffzentrierte Clusterverbindungen des Lithiums schon seit einiger Zeit bekannt sind und eingehender untersucht worden sind ^[165, 166], sind Verbindungen dieser Art des Calciums Gegenstand aktueller Forschung ^[64, 65].

2.5.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Die farblosen Kristalle von **20** sind thermisch deutlich empfindlicher als die der Arylcalciumhalogenide. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich langsam unter Spaltung des Diethylethers, weswegen sie unterhalb von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt werden müssen. In THF gelöstes **20** wird bereits innerhalb von zwölf Tagen bei Raumtemperatur vollständig abgebaut.

Wird **20** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst, so zerfällt der Cluster in kleinere Einheiten und dynamische Prozesse führen zu Austauschreaktionen der Phenylgruppen, so dass den NMR-Spektren nur ein Signalsatz zu entnehmen ist. Die chemischen Verschiebungen dieser Verbindung sind in Tabelle 6 und 7 im Unterkapitel 2.7 angegeben und stimmen mit denen in **2** gefundenen gut überein.

2.5.3. Molekülstruktur von $\{[\text{CaPh}_2(\text{OEt}_2)]_4\cdot\{\text{CaO}(\text{OEt}_2)\}$

Die Molekülstruktur von **20** ist in Abbildung 28 dargestellt. Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden aus einer Diethylether-Lösung bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb eines Tages erhalten. Im oberen Teil der Abbildung befindet sich das gesamte Molekül, im unteren Teil sind zum besseren Verständnis des Aufbaus dieser Verbindung nur die Calcium-, Sauerstoff- und *i*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen gezeigt.

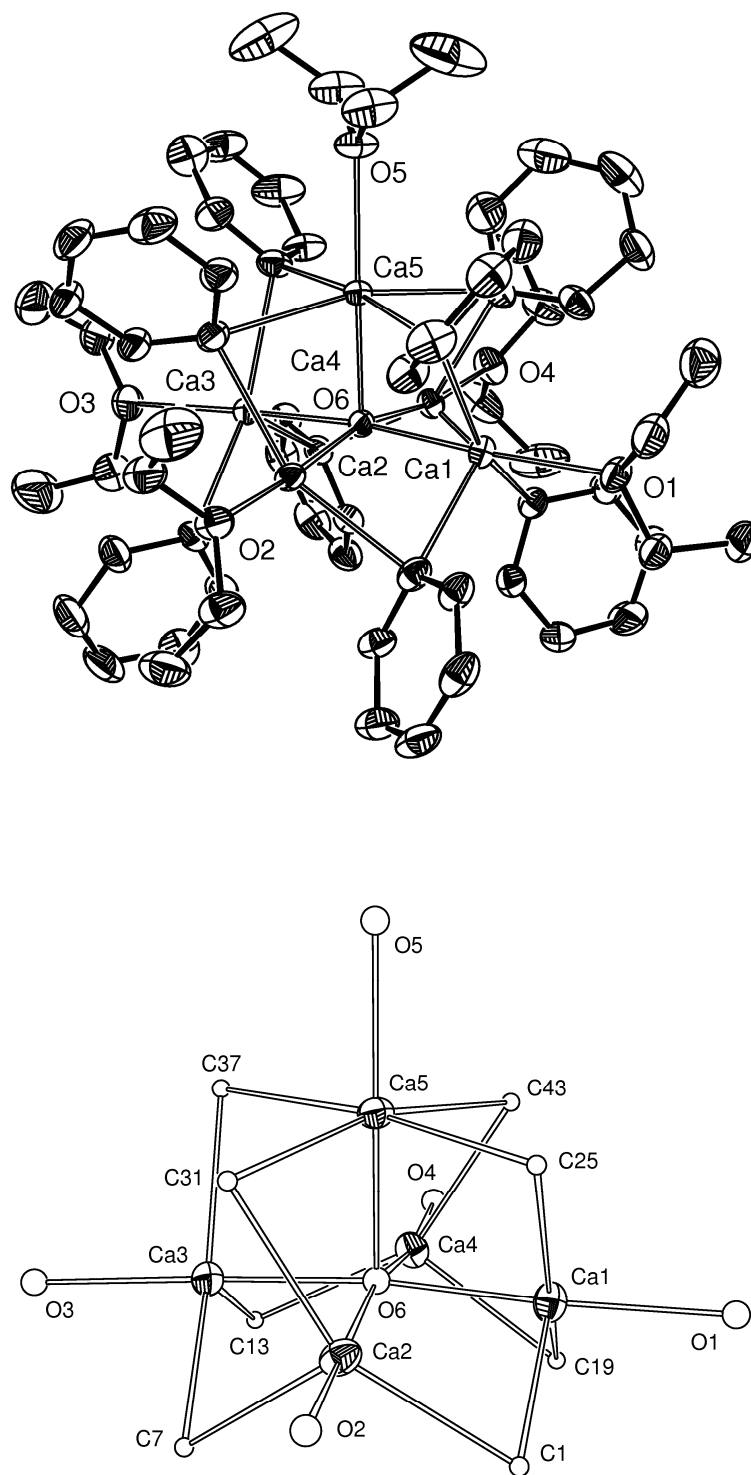


Abb. 28: Oben: Molekülstruktur von **20**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Eine Methylengruppe des Diethylethermoleküls mit dem Sauerstoffatom O3 ist fehlgeordnet und wurde deshalb nicht anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Unten: Von **20** sind nur die Calcium- (Auslenkungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit), die Sauerstoff- und die *i*-Kohlenstoffatome dargestellt (Kugeln mit willkürlich gewählten Radien). Mit 'a' sind apikale Calciumatome, mit 'b' sind basale Calciumatome und an

basale Calciumatome gebundene Sauerstoffatome gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: $\text{Ca}_b \cdots \text{Ca}_b$ 323,27(10) – 333,01(10); $\text{Ca}_b \cdots \text{Ca}_a$ 336,49(10) – 348,58(10); Ca1-C1 261,4(4); Ca1-C19 261,9(4); Ca1-C25 265,1(4); Ca2-C1 262,2(4); Ca2-C7 259,0(5); Ca2-C31 263,4(4); Ca3-C7 262,0(4); Ca3-C13 261,6(4); Ca3-C37 264,4(4); Ca4-C13 259,9(4); Ca4-C19 259,0(4); Ca4-C43 264,8(4); Ca5-C25 267,1(4); Ca5-C31 272,7(4); Ca5-C37 267,0(4); Ca5-C43 273,4(4); Ca5-O6 231,5(2); Ca_b -O6 230,8(2) – 234,0(2); Ca5-O5 250,1(3); Ca_b -O_b 242,0(3) – 243,6(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: $\text{Ca}_b \cdots \text{Ca}_b \cdots \text{Ca}_b$ 88,44(2) – 90,88(2); Ca1-C1-Ca2 77,57(10); Ca1-C19-Ca4 76,72(10); Ca1-C25-Ca5 79,36(12); Ca2-C7-Ca3 77,47(11); Ca2-C31-Ca5 79,77(11); Ca3-C13-Ca4 79,36(11); Ca3-C37-Ca5 78,56(11); Ca4-C43-Ca5 80,72(12); Ca_b -O6-Ca_a 92,88(8) – 97,86(8); Ca_b -O6-Ca_b 88,12(8) – 91,81(8); O5-Ca5-O6 176,94(10); O6-Ca_b-O_b 171,41(11) – 177,74(11); C2-C1-C6 113,8(4); C8-C7-C12 112,7(4); C14-C13-C18 112,9(4); C20-C19-C24 113,5(4); C26-C25-C30 112,0(4); C32-C31-C36 112,3(4); C38-C37-C42 113,0(4); C44-C43-C48 111,2(4).

Das Grundelement von **20** ist eine aus Calciumatomen bestehende, verzerrte quadratische Pyramide. Die Abstände zwischen zwei der benachbarten basalen Calciumatome Ca1 bis Ca4 liegen zwischen 323,27(10) pm und 333,01(10) pm, die zwischen den basalen und dem apikalen Calciumatom Ca5 sind mit 336,49(10) pm bis 348,58(10) pm etwas größer. Die Winkel, die drei benachbarte basale Calciumatome einschließen, variieren zwischen 88,44(2) ° und 90,88(2) °. Die Summe dieser vier Winkel beträgt 359,6 °, womit die Calciumatome Ca1 bis Ca4 annähernd in einer Ebene liegen.

Der Zusammenhalt der Calciumionen wird durch ein Oxidion gewährleistet, das sich im Inneren der Pyramide befindet. Die Winkel, die dieses Sauerstoffatom O6 mit je einem basalen Calciumatom und dem apikalen Calciumatom Ca5 einschließt, bewegen sich zwischen 92,88(8) ° und 97,86(8) °. Damit liegt das Sauerstoffatom O6 geringfügig über der Grundebene, die von den basalen Calciumatomen gebildet wird. Die basalen Calcium-Sauerstoff-Abstände bewegen sich zwischen 230,8(2) pm und 234,0(2) pm und liegen im erwarteten Bereich, der apikale Calcium-Sauerstoff-Abstand reiht sich mit 231,5(2) pm ein. Eine Verwechslung des Oxidions mit dem isoelektronischen Imidion NH^{2-} , das aus dem Ammoniak während der Aktivierung des Calciums entstanden sein könnte, scheint unwahrscheinlich zu sein, da die Berechnung der Struktur mit dem Imidion anstatt des Oxidions zu signifikant erhöhten R1- und wR2-Werten führt.

Von den acht Phenylgruppen pro Molekül verbrückt jede mit ihrem *i*-Kohlenstoffatom zwei Calciumatome miteinander, so dass sich über jeder Kante der quadratischen Pyramide eine verbrückende Phenylgruppe befindet. Auf diese Weise sind an jedes basale Calciumatom drei und an das apikale Calciumatom vier Phenylgruppen gebunden. Erwartungsgemäß sind die Calcium-Kohlenstoff-Abstände, die von den basalen Calciumatomen ausgehen, mit 259,0(5) pm bis 265,1(4) pm geringer als die, die vom

apikalen Calciumatom ausgehen und zwischen 267,0(4) pm und 273,4(4) pm liegen. Schließlich ist noch jedes der fünf Calciumatome mit einem Molekül Diethylether koordinativ abgesättigt.

Folglich ist jedes basale Calciumatom verzerrt trigonal-bipyramidal von drei *i*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen umgeben, die die äquatorialen Positionen einnehmen. Das Sauerstoffatom O6 und das des zugehörigen Diethylether-Moleküls besetzen die axialen Positionen und bilden mit den Calciumatomen Winkel zwischen 171,41(11) ° und 177,74(11) ° aus. Das apikale Calciumatom hingegen besitzt eine verzerrt-oktaedrische Koordinationssphäre, in der die vier *i*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen die äquatorialen Positionen besetzen. Die Sauerstoffatome O5 und O6 befinden sich auf den axialen Positionen und schließen mit dem Calciumatom Ca5 einen Winkel von 176,94(10) ° ein.

Während tetranukleare Cluster-Verbindungen mit einem Oxidion im Zentrum bereits untersucht wurden, wie die Beispiele $[\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6\text{Ca}_4\text{O}]$ ^[64] und $[\{\text{PhCaI}(\text{thf})_2\}_3 \cdot \{\text{CaO}(\text{thf})\}]$ ^[65] zeigen, sind Verbindungen dieser Art mit sechs Calciumatomen bislang noch unbekannt. Die Anlagerung eines sechsten Calciumatoms in **20** scheint nicht möglich zu sein, da der Raum unterhalb der Grundebene durch die vier Phenylgruppen sterisch sehr gut abgeschirmt ist.

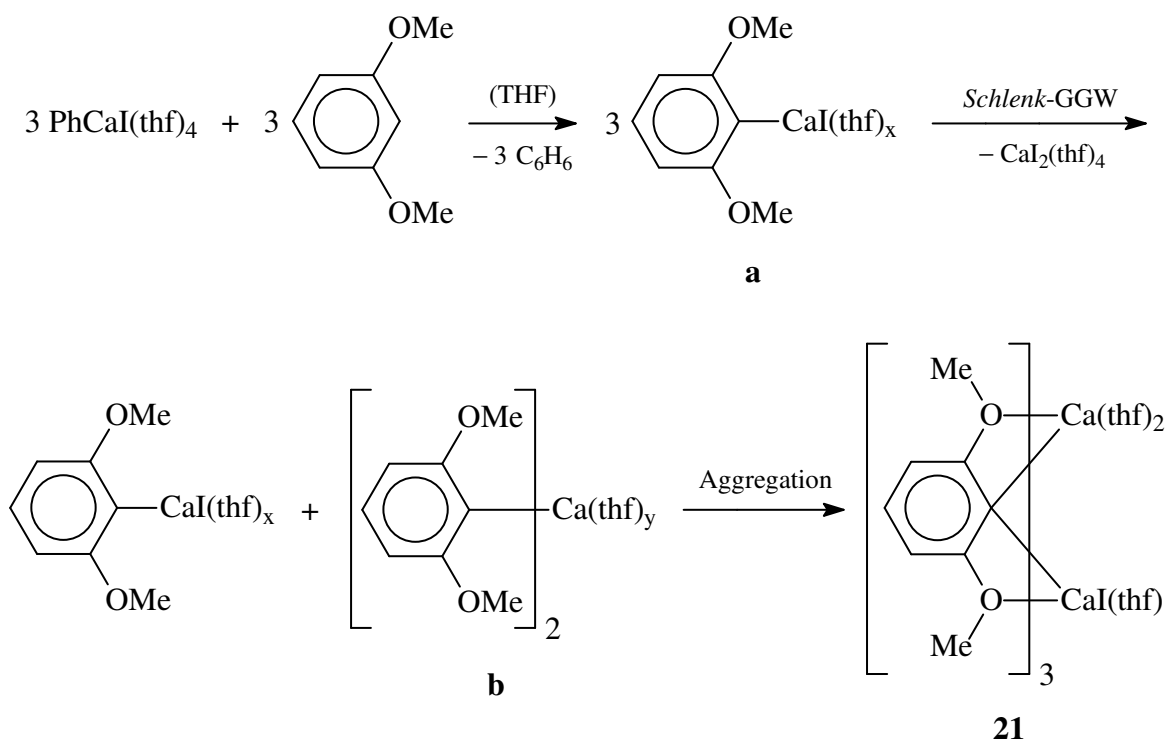
2.6. Arylcalcium-Verbindungen durch dirigierte *ortho*-Metallierung

Die dirigierte *ortho*-Metallierung ^[167] zeigt eindrucksvoll den Reaktivitätsunterschied zwischen Organolithium- und Organomagnesium-Verbindungen. Während der dabei ablaufende Wasserstoff-Lithium-Austausch sehr gut zur Darstellung von substituierten Phenyllithium-Derivaten geeignet ist, lassen sich entsprechend substituierte Benzole nicht mit *Grignard*-Reagenzien magnesieren ^[1]. *Bryce-Smith* und *Skinner* ^[39] gelang 1963 die Metallierung von Anisol mittels Phenylcalciumiodid innerhalb von 14 Tagen. Die dabei entstandene Organocalcium-Zwischenstufe wurde jedoch nicht isoliert, nach Carboxylierung und hydrolytischer Aufarbeitung wurde 2-Methoxybenzoesäure in sehr geringer Ausbeute erhalten. Im folgenden Unterkapitel soll an einem Beispiel gezeigt werden, wie sich aus Phenylcalciumiodid durch dirigierte *ortho*-Metallierung neue Arylcalcium-Verbindungen synthetisieren lassen.

2.6.1. Synthese

Für die dirigierte *ortho*-Metallierung mittels Phenylcalciumiodid wurde 1,3-Dimethoxybenzol als Substrat gewählt, da es sich mit *n*-Butyllithium leicht in 2-Position metallieren lässt ^[168]. **1** ist in einem Überschuss an 1,3-Dimethoxybenzol leicht löslich, jedoch kann bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden. Erwärmt man die Lösung, so kann an **1** koordiniertes THF durch 1,3-Dimethoxybenzol substituiert und eine räumliche Nähe zwischen dem aktivierten Proton und dem Phenylanion hergestellt werden. Innerhalb von einer Stunde bildet sich neben der Freisetzung von Benzol ein farbloser Niederschlag, der als [Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)-dicalciumiodid](thf)₃ (**21**) identifiziert werden konnte. Die Ausbeute an **21** beträgt 83 % und der Mechanismus zu dessen Bildung ist in Schema 12 veranschaulicht.

Zunächst bildet sich durch die *ortho*-Metallierung das THF-Addukt von 2,6-Dimethoxyphenylcalciumiodid (a), das auch durch Direktsynthese aus Calcium und 2,6-Dimethoxy-1-iodbenzol in THF erhalten wurde ^[144]. Diese Zwischenstufe unterliegt teilweise dem *Schlenk*-analogen Gleichgewicht, nach dem ein Bis-(2,6-dimethoxyphenyl)-calcium(thf)_y (b) entsteht. Reagiert dieses mit noch vorhandenem 2,6-Dimethoxyphenylcalciumiodid im Stöchiometrieverhältnis 1 : 1, so bildet sich Verbindung **21**, die aus drei 2,6-Dimethoxyphenyl-Anionen, zwei Calciumionen, einem Iodidion und insgesamt drei Molekülen THF aufgebaut ist.



Schema 12: Möglicher Mechanismus zur Bildung von **21** durch dirigierte *ortho*-Metallierung aus **1** und 1,3-Dimethoxybenzol.

Die Metallierung von Anisol lässt sich ebenfalls mit **1** durchführen, jedoch konnte die genaue Zusammensetzung des Reaktionsprodukts nicht aufgeklärt werden. NMR-spektroskopische Daten und der Metallgehalt weisen auf ein arylgruppenreiches 2-Methoxyphenylcalcium-Derivat hin. *N,N*-Dimethylanilin, Diphenylether und 1,3-Bis-(trifluormethyl)-benzol ließen sich nicht mit **1** calciieren.

In diesem Zusammenhang soll noch erwähnt werden, dass *Ruspic* und *Harder* ^[64] versuchten, aus $\text{K}[2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3]$ und Calciumdiiodid eine ähnliche Verbindung zu erhalten, jedoch konnten sie nach teilweise erfolgter Etherspaltung die sauerstoffzentrierte Ca_4 -Käfigverbindung $[\{2,6-(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}_6\text{Ca}_4\text{O}]$ isolieren.

2.6.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

21 weist eine bemerkenswert hohe Temperaturstabilität auf, die auf die hohe Koordinationszahl von acht für jedes Calciumatom und die damit verbundene sterische Abschirmung der Calcium-Kohlenstoff-Bindungen zurückzuführen ist. Im kristallinen Zustand kann **21** wenige Tage bei Raumtemperatur ohne nennenswerte Zersetzung

aufbewahrt werden. Außerdem ist es im Vergleich zu den Arylcalciumhalogeniden in THF deutlich schwerer löslich.

Die ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **21** sind in den Tabellen 6 und 7 im Unterkapitel 2.7 enthalten. Während im ^1H -NMR-Spektrum keine Anomalien zu finden sind, fällt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf, dass durch die beiden *ortho*-ständigen Methoxy-Substituenten die bei den Arylcalciumhalogeniden beobachtete Tieffeldverschiebung des Signals des *i*-Kohlenstoffatoms deutlich geringer ausfällt. Seine Resonanz wird bei 152,0 ppm gefunden. Stattdessen ist eine Tieffeldverschiebung der Signallagen der *o*-Kohlenstoffatome bei 167,9 ppm und eine Hochfeldverschiebung der *m*-Kohlenstoffatome mit 103,9 ppm zu beobachten.

2.6.3. Molekülstruktur von $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\mu\text{-}2,6\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\}_3\text{Ca}(\text{thf})\text{I}]$

Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung von **21** auf 10 °C führt über Nacht zur Bildung von großen Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 29 zu sehen.

In **21** liegt ein dinuklearer Calciumkomplex vor, in dem die beiden Calciumatome durch drei 2,6-Dimethoxyphenyl-Gruppen verbrückt sind, wodurch ein kurzer $\text{Ca1}\cdots\text{Ca2}$ -Abstand von 333,37(15) pm sowie vergleichsweise lange und über einen großen Bereich variierende Calcium-Kohlenstoff-Bindungen zwischen 261,3(6) pm und 275,0(5) pm erzielt werden. Die *ortho*-ständigen Methoxy-Gruppen stabilisieren die verbrückende Anordnung der Phenylgruppen, da sie die 2,6-Dimethoxyphenyl-Gruppen als Chelatbasen auftreten lassen. Als Folge werden Chelat-Vierringe mit den Calciumatomen ausgebildet, die einen Beitrag zur hohen Temperaturstabilität dieser Verbindung leisten. Das Iodatom nimmt eine terminale Position ein, wobei man im Vergleich zu **2** mit 319,24(11) pm eine lange Calcium-Iod-Bindung mit 330,60(11) pm beobachten kann. Zusätzlich ist das Calciumatom Ca1 mit zwei Molekülen und das Calciumatom Ca2 mit einem Molekül THF koordinativ abgesättigt, wobei sich für jedes Calciumatom die hohe Koordinationszahl acht ergibt. Die Calcium-Sauerstoff-Bindungslängen liegen in der erwarteten Region und deren Bereiche zu den THF-Molekülen von 242,4(4) pm bis 251,5(4) pm und zu den Methoxy-Gruppen von 240,9(4) pm bis 249,5(4) pm überlagern sich weitgehend.

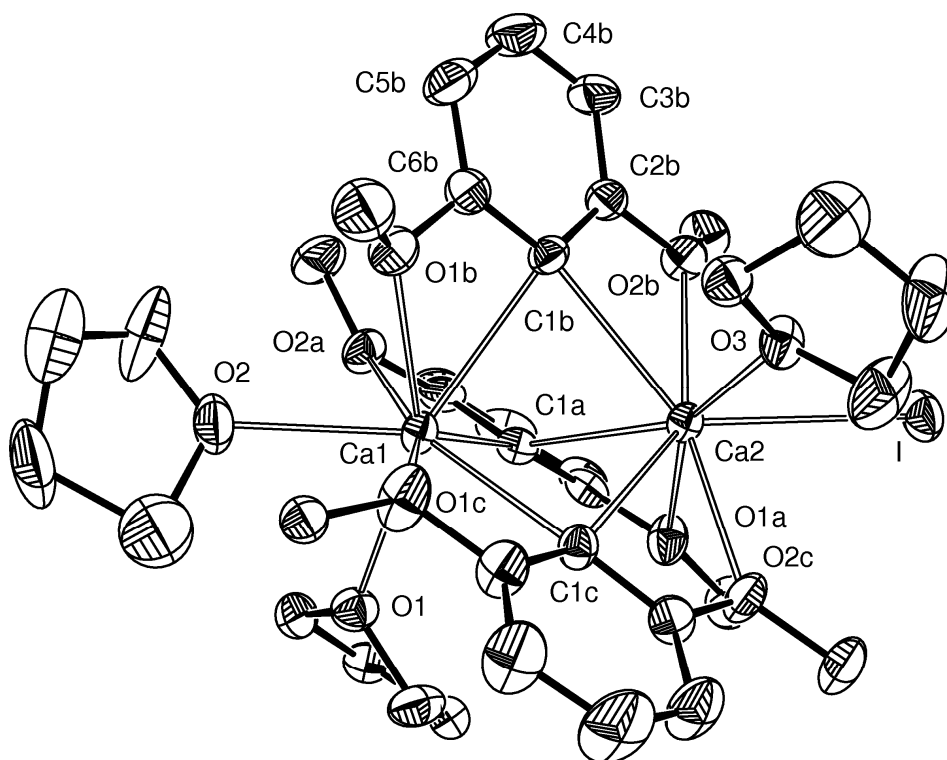


Abb. 29: Molekülstruktur von **21**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Eine Methylengruppe der THF-Moleküle mit den Sauerstoffatomen O2 und O3 sowie eine Methylgruppe der 2,6-Dimethoxyphenyl-Gruppen 'b' und 'c' sind fehlgeordnet und wurden deshalb nicht anisotrop verfeinert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1...Ca2 333,37(15); Ca1-C1a 261,3(6); Ca1-C1b 271,5(6); Ca1-C1c 267,8(5); Ca2-C1a 275,0(6); Ca2-C1b 269,6(5); Ca2-C1c 273,4(6); Ca2-I 330,60(11); Ca1-O1b 247,6(4); Ca1-O1c 240,9(4); Ca1-O2a 249,5(4); Ca2-O1a 248,6(4); Ca2-O2b 243,9(4); Ca2-O2c 241,5(4); Ca1-O1 246,9(4); Ca1-O2 251,5(4); Ca2-O3 242,4(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca1-C1a-Ca2 76,82(15); Ca1-C1b-Ca2 76,05(15); Ca1-C1c-Ca2 76,05(15); C1a-Ca1-C1b 73,27(17); C1a-Ca1-C1c 93,91(17); C1b-Ca1-C1c 91,72(17); C1a-Ca2-C1b 71,46(16); C1a-Ca2-C1c 89,69(16); C1b-Ca2-C1c 90,91(17); C1a-Ca1-O2a 54,56(16); C1b-Ca1-O1b 53,03(16); C1c-Ca1-O1c 54,23(16); C1a-Ca2-O1a 52,53(15); C1b-Ca2-O2b 53,82(16); C1c-Ca2-O2c 53,43(15); Ca1-Ca2-I 169,54(4).

2.7. NMR-Daten der Arylcalcium-Verbindungen

Verbindung	$\delta o\text{-H}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	$\delta m\text{-H}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	$\delta p\text{-H}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	zusätzliche Angaben	Literatur
PhLi ^a	8,01 (-)	6,96 (-)	7,01 (-)	-	[129]
PhMgBr	7,60 (-)	6,92 (-) ^b	6,92 (-) ^b	-	[129]
1	7,60 (6,6)	6,75 (6,6)	6,62 (6,6)	-	[65]
2	7,68 (-)	6,83 (-)	6,73 (-)	-	[67]
3	7,80 (5,6)	6,81 (6,6)	6,70 (7,0)	-	[67]
5	7,04 (6,0) {H3}; 7,12 (6,8) {H7}; 7,16 (6,8) {H6}; 7,28 (8,9) {H4}; 7,54 (7,6) {H5}; 7,87 (5,2) {H2}; 7,94 (8,0) {H8} ^c				[144]
6	6,99 (6,4) {H3}; 7,06 (6,8) {H7}; 7,10 (6,4) {H6}; 7,22 (7,6) {H4}; 7,48 (8,0) {H5}; 7,87 (6,0) {H2}; 7,95 (7,6) {H8} ^c				[143]
8	7,44 (7,4)	7,12 (7,4)	-	-	[144]
9	7,61 (7,6)	6,78 (7,6)	-	-	[144]
10	7,57 (7,8)	6,52 (7,8)	-	$^3J_{\text{F,H}}$ (11,6); $^4J_{\text{F,H}}$ (8,8)	[144]
11	7,53 (7,6)	6,41 (7,8)	-	2,69 {(CH ₃) ₂ N}	[144]
12	7,53 (7,8)	6,45 (7,8)	-	3,69 {CH ₃ O}	[144]
13	8,06 (7,6)	6,64 (8,0)	-	2,78 {(CH ₃) ₂ N}	[144]
14	8,08 (7,2)	6,68 (7,2)	-	3,72 {CH ₃ O}	[144]
15	7,59 (6,2)	6,76 (6,8)	6,65 (7,0)	-0,05 {(CH ₃) ₃ Si}	[127]
16	7,05 (8,0) {H3}; 7,13 (6,4) {H7}; 7,17 (6,4) {H6}; 7,29 (7,6) {H4}; 7,54 (7,6) {H5}; 7,83 (5,2) {H2}; 7,88 (8,0) {H8} ^c			0,02 {(CH ₃) ₃ Si}	[143]
17	6,84 (7,2); 6,90-7,20 (-); 7,55 (7,4); 7,80-8,00 (-); 8,11 (8,4); 8,22 (6,0); 8,42 (6,4); 8,77 (6,2) ^d				[127]
18	-0,62 (8,4) {CH ₂ }; 1,19 (8,0) {CH ₃ }			siehe Tabelle 17	[169]
19	7,60-7,75 (-)	6,75-6,90 (-) ^b	6,75-6,90 (-) ^b	siehe Tabelle 17	[127]
20	7,63 (6,0)	6,80 (7,2)	6,70 (5,6)	-	[127]
21	-	6,39 (7,6)	6,91 (6,1)	3,68 {CH ₃ O}; 3,70 {CH ₃ O}	[163]

Tab. 6: ¹H-NMR-Daten der Arylcalcium-Verbindungen. Alle Verbindungen wurden in [D₈]THF gelöst und bei 25 °C bei 200 MHz oder 400 MHz vermessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in () und in Hz, zugeordnete Fragmente in { } angegeben. ^a) Eine Lösung in [D₁₀]Diethylether wurde vermessen. ^b) Auf Grund von Signalüberlappungen konnten die exakten Signallagen nicht bestimmt werden. ^c) Die Zuordnung erfolgte durch Aufnahme eines ¹H,¹H-COSY-, eines HSQC- und

eines HMBC-Spektrums. Die Nummerierung der Wasserstoffatome entspricht den IUPAC-Nomenklaturregeln. ^{d)} Chemische Verschiebungen ohne Zuordnung angegeben.

Verbindung	δi -C	δo -C	δm -C	δp -C	zusätzliche Angaben	Literatur
PhLi	196,4	143,2	124,1	120,7	-	[130]
PhMgBr	164,3	139,9	131,2	132,5	-	[131]
1	190,3	141,1	125,3	122,5	-	[65]
2	190,3	141,1	125,4	122,7	-	[67]
3	190,0	142,1	125,4	123,3	-	[67]
5	122,2 {C6}; 122,9 {C4}; 123,1 {C7}; 124,6 {C3}; 128,8 {C5}; 134,1 {C10}; 136,9 {C8}; 138,0 {C2}; 146,2 {C9}; 195,4 {C1} ^a					[144]
6	122,0 {C6}; 122,7 {C4}; 123,0 {C7}; 124,4 {C3}; 128,7 {C5}; 134,0 {C10}; 137,3 {C8}; 138,3 {C2}; 146,5 {C9}; 196,8 {C1} ^a					[143]
8	188,9	143,5	133,9	89,7	-	[144]
9	187,8	142,5	125,0	129,0	-	[144]
10	186,6	141,4	111,6	161,3	¹ J _{FC} (161,7); ² J _{FC} (13,2)	[144]
11	173,6	140,8	111,8	147,4	40,7 {(CH ₃) ₂ N}	[144]
12	178,0	141,5	111,6	157,3	54,4 {CH ₃ O}	[144]
13	169,5	142,8	112,2	149,5	39,6 {(CH ₃) ₂ N}	[144]
14	173,9	143,9	112,5	159,6	55,2 {CH ₃ O}	[144]
15	189,3	140,8	125,4	122,7	5,8 {(CH ₃) ₃ Si}	[127]
16	122,2 {C6}; 123,1 {C4}; 123,2 {C7}; 124,6 {C3}; 128,8 {C5}; 134,1 {C10}; 137,2 {C8}; 137,6 {C2}; 145,9 {C9}; 195,1 {C1} ^a				6,6 {(CH ₃) ₃ Si}	[143]
17	124,4; 124,9; 125,9; 126,1; 127,4; 127,7; 133,3; 144,0; 151,3; 157,1; 164,5; 190,7 ^b					[127]
18	-2,1 {CH ₂ }; 13,9 {CH ₃ }				siehe Tabelle 18	[169]
19	190,1	141,6	125,7	123,2	siehe Tabelle 18	[127]
20	189,3	140,8	125,4	122,8	-	[127]
21	152,0	167,9	103,9	127,5	56,8 {CH ₃ O}	[163]

Tab. 7: ¹³C{¹H}-NMR-Daten der Arylcalcium-Verbindungen. Alle Verbindungen wurden in [D₈]THF gelöst und bei 25 °C bei 50 MHz oder 100 MHz vermessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in () und in Hz, zugeordnete Fragmente in { } angegeben. ^{a)} Die Zuordnung erfolgte durch Aufnahme eines ¹H,¹H-COSY-, eines HSQC- und eines HMBC-Spektrums. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome entspricht den IUPAC-Nomenklaturregeln. ^{b)} Chemische Verschiebungen ohne Zuordnung angegeben.

3. Erdalkalimetall-bis-amide

Nach den Arylcalciumhalogeniden sollen im folgenden Teil dieser Arbeit Erdalkalimetall-bis-amide in diesem Kapitel und Erdalkalimetall-bis-phosphanide im nächsten Kapitel behandelt werden. Da zahlreiche Verbindungen von Erdalkalimetallen mit Nichtmetallen der vierten bis sechsten Hauptgruppe bereits intensiv untersucht worden sind, wie beispielsweise substituierte Silanide ^[170], Germanide ^[171], Alkoholate ^[94, 172, 173], Thiolate und Selenolate ^[174, 175, 176, 177], beschränken sich die nachfolgenden Betrachtungen auf einfache phenyl-substituierte Amide und Phosphanide.

In Unterkapitel 2.3 wurde gezeigt, dass **1** mit Kalium-(bis-[trimethylsilyl]-amid) zu heteroleptischem **15** reagiert und die Existenz der im Rahmen eines *Schlenk*-analogen Gleichgewichts möglichen homoleptischen Verbindungen konnte nicht nachgewiesen werden. Setzt man jedoch **1** mit Kalium-(diphenylamid) um, so entsteht kein Phenylcalcium-(diphenylamid), sondern in Folge von Dismutierung werden Calcium-bis-(diphenylamid) und Diphenylcalcium erhalten. Die unter anderem auf diese Weise zugänglichen Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) werden im Unterkapitel 3.2 behandelt, während im Unterkapitel 3.3 auf die Erdalkalimetall-bis-(phenylamide) eingegangen wird. Die für die Synthese erforderlichen Kaliumamide sind Gegenstand des folgenden Unterkapitels 3.1.

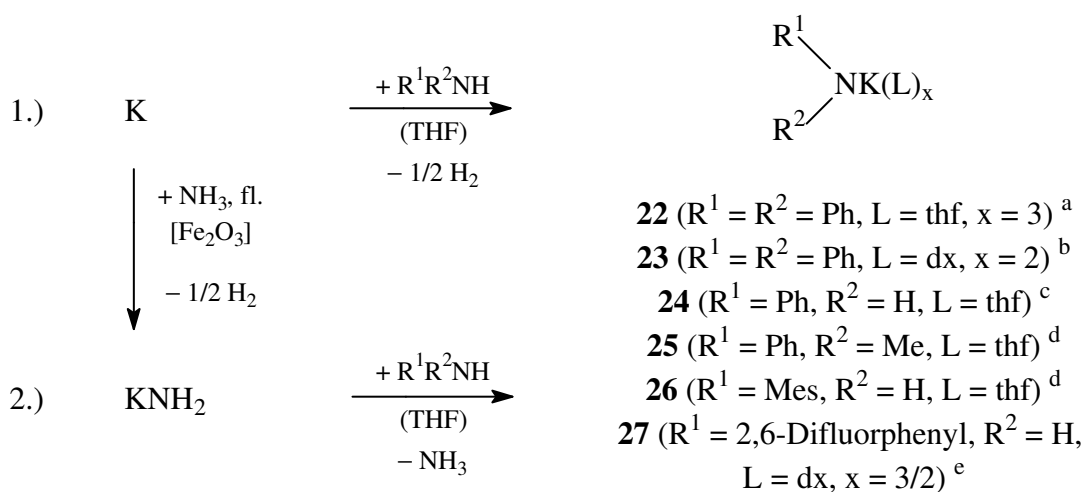
3.1. Kalium-(diphenylamide) und -(phenylamide)

Die bislang nur spärlich charakterisierten Diphenyl- und Phenylamide des Kaliums wurden in der Vergangenheit vielfältig verwendet. So wurden mit Kalium-(diphenylamid) ^[82, 178, 179, 180] zahlreiche Übergangsmetall-(diphenylamide) synthetisiert und strukturell charakterisiert, zum Beispiel die des Chroms ^[181], Palladiums ^[182], Thoriums ^[178], Niobs ^[183], Yttriums und Samariums ^[184], Ytterbiums ^[185] und Rheniums ^[186]. Außerdem lassen sich bestimmte Lactone und α,β -ungesättigte Cycloketone ^[187], Octamethylcyclotetrasiloxan ^[188] und einige Isocyanate ^[189] mit Kalium-(diphenylamid) katalytisch polymerisieren. Während sich Kalium-(phenylamid) ^[179] in der organischen Chemie als starke Base einsetzen lässt, finden Kalium-(*N*-methylphenylamid) ^[178] und Kalium-(2,4,6-trimethylphenylamid) ^[190] als Amidgruppen-Übertragungsreagenzien bei Metathesereaktionen Verwendung.

Da von den spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungen insgesamt nur wenig bekannt ist, lohnt es sich, auf Synthesen und Strukturen im festen Zustand etwas näher einzugehen.

3.1.1. Synthesen

Die hier verwendeten Kaliumamide wurden, wie in Schema 13 abgebildet, nach zwei Methoden hergestellt. Zum einen lässt sich das Amin direkt mit Kalium in THF deprotonieren, jedoch läuft diese Reaktion erst oberhalb der Schmelztemperatur des Kaliums mit hinreichender Geschwindigkeit ab. Zum anderen erfordert sie eine hinreichende hohe Acidität des Amins. Diphenylamin beispielsweise reagiert schnell mit Kalium in siedendem THF, während sich das deutlich weniger saure Anilin nur sehr langsam mit Kalium deprotonieren lässt. Besser ist es, zunächst Kaliumamid, KNH_2 , durch Auflösen von Kalium in flüssigem Ammoniak und anschließendem Zersetzen der erhaltenen Lösung durch eine katalytische Menge an Eisen-(III)-oxid herzustellen. Damit lassen sich primäre und sekundäre aromatische Amine schnell in THF deprotonieren.



Schema 13: Synthesevarianten für die Kaliumamide. An Kalium koordinierende Lösungsmittel sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt, kokristallisiertes 1,4-Dioxan in **23** und **27** wurde ebenfalls weggelassen. ^{a)} **22** liegt im kristallinen Zustand dinuklear vor. ^{b)} **23** liegt im kristallinen Zustand als zweidimensionales Koordinationspolymer vor. ^{c)} Der THF-Gehalt ist nicht bekannt. ^{d)} **25** und **26** wurden nicht in fester Form isoliert. ^{e)} **27** liegt in kristalliner Form als dreidimensionales Koordinationspolymer vor.

In Tabelle 8 sind die hergestellten Kaliumamide, die verwendeten Edukte und die erzielten Umsätze aufgeführt.

Edukte	Produkt	Umsatz
Kalium und Diphenylamin	[Kalium-(diphenylamid)(thf) ₃] ₂ (22)	92 %
22 ^a	[Kalium-(diphenylamid)(dx) ₂ ·DX] _∞ (23)	-
Kaliumamid und Anilin	Kalium-(phenylamid)(thf) _x (24) ^b	92 %
Kaliumamid und <i>N</i> -Methylanilin	Kalium-(<i>N</i> -methylphenylamid) (25) ^c	86 %
Kaliumamid und 2,4,6-Trimethylanilin	Kalium-(2,4,6-trimethylphenylamid) (26) ^c	90 %
Kaliumamid und 2,6-Difluoranilin	[Kalium-(2,6-difluorphenylamid)(dx) _{3/2} ·1/2DX] _∞ (27)	84 %

Tab. 8: Synthetisierte Kaliumamide. Bei den Edukten wurde an Kaliumamid koordinierter Ammoniak aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. Der Umsatz wurde durch Titration eines hydrolysierten Aliquots mit 0,1 mol·l⁻¹ Salzsäure gegen Phenolphthalein bestimmt. ^{a)} **22** wurde aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. ^{b)} Der genaue THF-Gehalt von **24** ist nicht bekannt. ^{c)} **25** und **26** wurden nicht in fester Form isoliert.

Kalium reagiert mit Diphenylamin in siedendem THF innerhalb von drei Stunden nahezu vollständig zu einer Lösung von Kalium-(diphenylamid). Durch sehr langsame Kristallisation bei -90 °C bildet sich der kristalline Festkörper [Kalium-(diphenylamid)(thf)₃]₂ (**22**), das Umkristallisieren aus 1,4-Dioxan liefert polymeres [Kalium-(diphenylamid)(dx)₂·DX]_∞ (**23**).

Eine Lösung von Kalium-(phenylamid) (Kaliumanilid) erhält man mit 92 %-igem Umsatz im Verlauf einer Stunde aus Kaliumamid und Anilin in THF bei 50 °C. Nach Zugabe von Diethylether konnte der farblose Feststoff Kalium-(phenylamid)(thf)_x (**24**) isoliert werden, von dem weder aus THF noch aus 1,4-Dioxan zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhältlich waren. Lösungen von Kalium-(*N*-methylphenylamid) (**25**) und Kalium-(2,4,6-trimethylphenylamid) (**26**) in THF sind analog dazu mit Umsätzen von 86 % beziehungsweise 90 % erhältlich, jedoch wurden diese Verbindungen nicht in Substanz isoliert, sondern in gelöster Form direkt weiterverarbeitet. In THF gelöstes Kalium-(2,6-difluorphenylamid) ist mit gutem Umsatz aus 2,6-Difluoranilin und Kaliumamid zugänglich. Anschließendes Umkristallisieren aus 1,4-Dioxan lieferte [Kalium-(2,6-difluorphenylamid)(dx)_{3/2}·1/2DX]_∞ (**27**) in Form farbloser Kristalle.

3.1.2. Spektroskopische Charakterisierung

Die ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **22**, **23**, **24** und **27** sind in den Tabellen 12 und 13 im Unterkapitel 3.4 zusammengefasst und werden zusammen mit denen der zugehörigen Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) in Abschnitt 3.2.2 und denen der Erdalkalimetall-bis-(phenylamide) in Abschnitt 3.3.2 diskutiert. In diesen Abschnitten wird ebenfalls kurz auf die chemischen Eigenschaften der Kaliumamide eingegangen.

3.1.3. Molekülstrukturen

Kristalle von **22**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden aus einer THF-Lösung bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ nach einer Woche erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 30 dargestellt.

Das zentrosymmetrische Molekül von **22** beinhaltet zwei Kaliumatome, die über zwei Diphenylamid-Anionen miteinander verbrückt sind. Die daraus resultierenden Kalium-Stickstoff-Abstände von 279,5(2) pm und 285,6(2) pm sind geringfügig länger als die im solvensfreien $[\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[153] mit 277,0(3) pm beziehungsweise 280,3(3) pm beobachteten und deutlich länger als der im mononuklearen $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{dx})_2$ ^[191] mit 270(2) pm gefundene Wert. Durch diesen Bindungsmodus der Diphenylamid-Gruppen, deren Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände mit 137,0(3) pm und 137,4(3) pm gegenüber dem des Diphenylamins ^[192] mit 140,0(4) pm deutlich verkürzt sind, entsteht ein K_2N_2 -Vierring mit einem transannularen Kalium-Kalium-Abstand von 416,43(11) pm und einem K-N1-K_A-Winkel von $94,93(6)^\circ$. Jedes Kaliumatom ist durch drei THF-Moleküle koordinativ abgesättigt. Vernachlässigt man den Kontakt eines Kaliumatoms zum *i*-Kohlenstoffatom einer Phenylgruppe mit 342,3(2) pm, so befindet sich das Kaliumatom in einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Umgebung, in der das THF-Molekül mit dem Sauerstoffatom O2 die apikale Position besetzt.

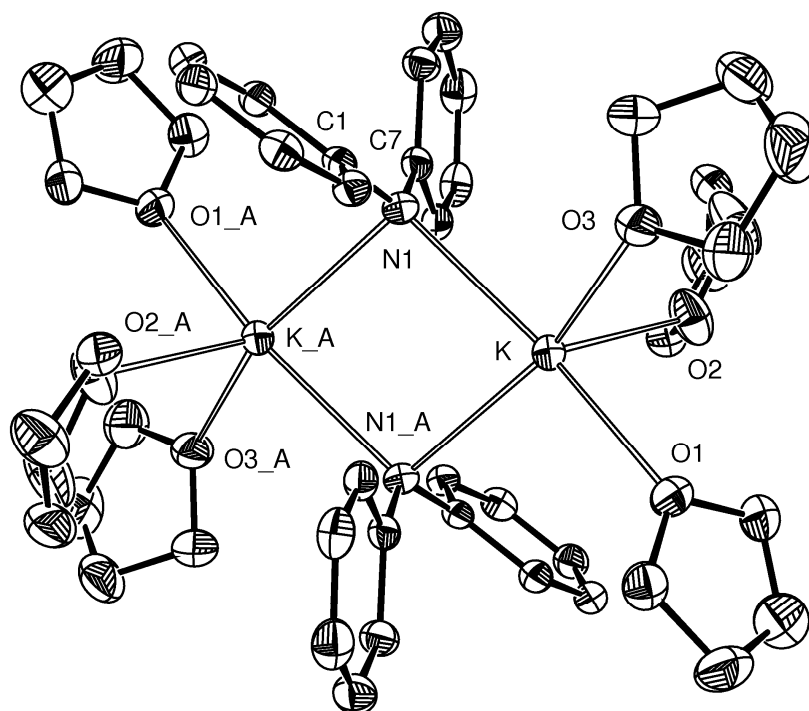


Abb. 30: Molekülstruktur von **22**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch das kristallografische Inversionszentrum ($2-x$, $1-y$, $-z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Eine Methylengruppe der THF-Moleküle mit den Sauerstoffatomen O1 und O1_A sind fehlgeordnet und wurden deshalb nicht anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: K \cdots K_A 416,43(11); K-N1 279,5(2); K-N1_A 285,6(2); K-O1 272,6(2); K-O2 272,5(2); K-O3 270,9(2); N1-C1 137,4(3); N1-C7 137,0(3); K \cdots C7 342,3(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: K-N1-K_A 94,93(6); N1-K-N1_A 85,07(6); K-N1-C1 131,14(15); K-N1-C7 105,35(14); N1-K-O1 155,04(7); N1-K-O2 112,72(7); N1-K-O3 83,69(6); N1_A-K-O1 98,08(6); N1_A-K-O2 114,29(7); N1_A-K-O3 154,28(7); O1-K-O2 88,67(7); O1-K-O3 83,05(7); O2-K-O3 91,40(8); C1-N1-C7 120,8(2).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **23** wurden durch Umkristallisieren von **22** aus 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 31 dargestellt. Im oberen Teil ist die zentrosymmetrische K₂N₂-Einheit mit angrenzenden Donorgruppen abgebildet, im unteren Teil ist ein Ausschnitt aus einer Schicht entlang einer Raumdiagonalen zu sehen.

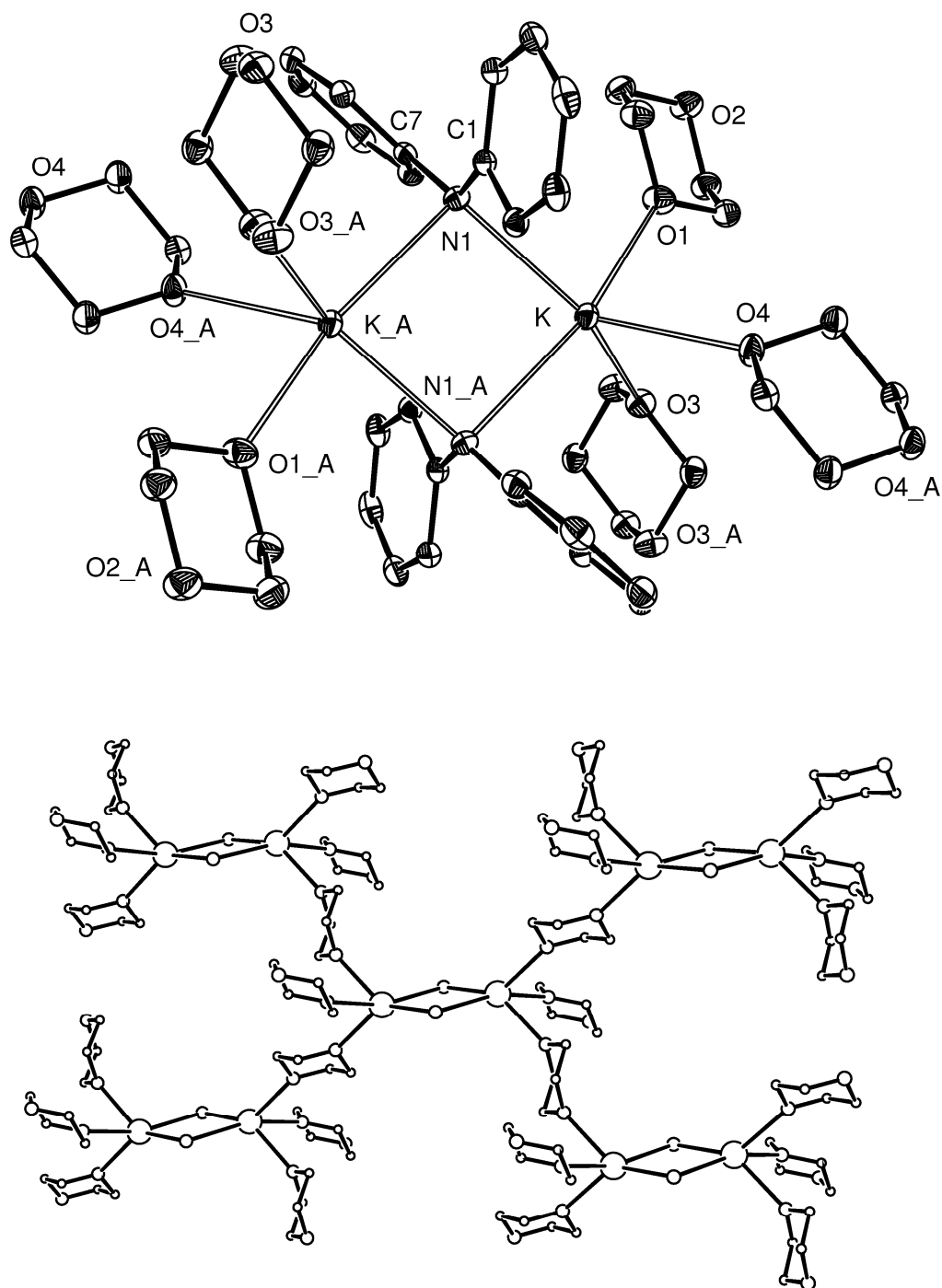


Abb. 31: Molekülstruktur von **23**. Oben: Das K_2N_2 -Fragment mit angrenzenden Donorgruppen ist gezeigt. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografischen Inversionszentren $(2-x, 1-y, -z)$, $(1-x, 1-y, -z)$ und $(1-x, 2-y, -z)$ erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A', 'B' bzw. 'C' gekennzeichnet. Kokristallisiertes Dioxan und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Unten: Ausschnitt aus einer Schicht entlang einer Raumdiagonalen. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Die Phenylgruppen und die Wasserstoffatome sind nicht mit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: $K \cdots K_A$ 422,49(7); $K-N1$ 278,99(13); $K-N1_A$ 290,22(14); $K-O1$ 275,18(12);

K-O3 266,59(12); K-O4 274,78(12); N1-C1 137,6(2); N1-C7 138,3(2); K...C1 300,09(16). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: K-N1-K_A 95,83(4); N1-K-N1_A 84,17(4); K-N1-C1 99,13(9); K-N1-C7 133,05(13); N1-K-O1 88,65(4); N1-K-O3 138,80(4); N1-K-O4 136,28(4); N1_A-K-O1 162,11(4); N1_A-K-O3 97,79(4); N1_A-K-O4 110,13(4); O1-K-O3 77,02(4); O1-K-O4 86,30(4); O3-K-O4 81,76(4); C1-N1-C7 121,35(13).

Auf den ersten Blick ähnelt die Struktur von **23** der von **22**, der K_2N_2 -Vierring ist zentrosymmetrisch gebaut und die beiden Kaliumatome befinden sich in einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Koordinationssphäre, in der die Atome N1, N1_A, O1 und O3 die basalen Positionen besetzen, während das Sauerstoffatom O4 die apikale Position einnimmt. Beide Koordinationspolyeder sind über eine gemeinsame Kante ihrer Basisflächen miteinander verbunden. Die Kaliumatome sind über zwei Diphenylamid-Brücken miteinander verknüpft, wodurch sich aus sterischen Gründen mit 278,99(13) pm und 290,22(14) pm längere und stärker voneinander differierende Kalium-Stickstoff-Abstände als in **22** ergeben. Während der transannulare Kalium-Kalium-Abstand mit 422,49(7) pm und der K-N1-K_A-Winkel mit 95,83(4) ° etwas größer sind, beträgt der K...C1-Kontakt zu dem *i*-Kohlenstoffatom einer Phenylgruppe 300,09(16) pm und ist signifikant kürzer als der in **22** gefundene. Weiterhin koordinieren an jedes Kaliumatom drei Moleküle 1,4-Dioxan, wobei zwei als Brückenliganden zu Kaliumatomen benachbarter K_2N_2 -Fragmente fungieren. Dadurch kommt es zur Ausbildung von polymeren Schichten, die im Kristall parallel zueinander entlang der kristallografischen c-Achse angeordnet sind.

Für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignete Kristalle von **27** lassen sich ebenfalls durch Abkühlen einer heiß gesättigten 1,4-Dioxan-Lösung auf Raumtemperatur innerhalb eines Tages erhalten. Die ermittelte Kristallstruktur ist in Abbildung 32 dargestellt. Die zentrosymmetrische K_2N_2 -Einheit ist mit angrenzenden Donorgruppen im oberen Teil zu sehen, während im unteren Teil ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blick entlang der kristallografischen a-Achse gezeigt ist.

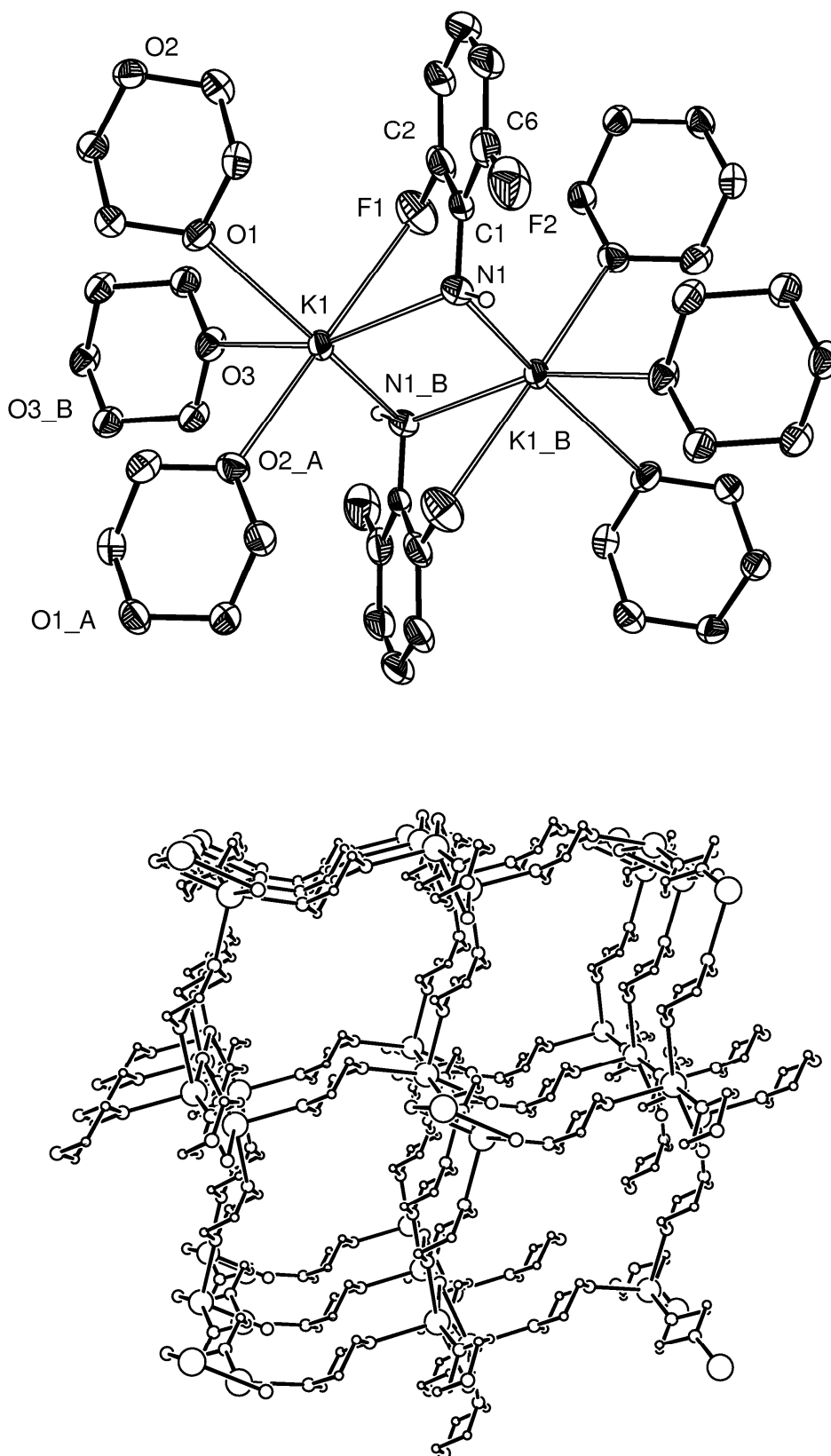


Abb. 32: Kristallstruktur von **27**. Oben: Das K_2N_2 -Fragment mit angrenzenden Donorgruppen ist gezeigt. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografische Schraubenachse ($3/2-x$, $y-1/2$, $1/2-z$) bzw. das kristallografische Inversionszentrum

(1-x, -y, 1-z) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' bzw. 'B' gekennzeichnet. Kokristallisiertes Dioxan und die nicht an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blick entlang der kristallografischen a-Achse. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden von den 2,6-Difluorphenylamid-Gruppen nur die Stickstoffatome dargestellt und alle Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: K1...K1_B 364,3(1); K1-N1 280,0(2); K1-N1_B 279,5(2); K1-F1 283,72(19); K1-O1 283,00(17); K1-O2_A 267,26(17); K1-O3 269,61(17); N1-C1 135,1(3); F1-C2 138,7(3); F2-C6 133,0(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: K1-N1-K1_B 81,24(6); N1-K1-N1_B 98,76(6); N1-K1-F1 58,00(6); N1_B-K1-F1 84,04(6); N1-K1-O1 97,84(6); N1-K1-O2_A 113,46(6); N1-K1-O3 159,11(7); N1_B-K1-O1 155,74(6); N1_B-K1-O2_A 102,56(6); N1_B-K1-O3 81,12(6); F1-K1-O1 89,91(6); F1-K1-O2_A 170,32(6); F1-K1-O3 101,42(6).

In **27** verbrücken die beiden 2,6-Difluorphenylamid-Gruppen in Analogie zu **22** und **23** die beiden Kaliumatome miteinander, so dass ein zentrosymmetrisch aufgebauter K_2N_2 -Vierring entsteht. Die Kalium-Stickstoff-Bindungslängen liegen sehr nahe beieinander und betragen 279,5(2) pm beziehungsweise 280,0(2) pm. Im Unterschied zu **22** und **23** findet man mit 81,24(6) ° einen erheblich kleineren K1-N1-K1_B-Winkel und damit auch einen deutlich kürzeren transannularen Kalium-Kalium-Abstand mit 364,3(1) pm. Von den beiden Fluoratomen der 2,6-Difluoranilid-Gruppe wechselwirkt jeweils eins mit einem Kaliumatom, wobei ein K1-F1-Abstand von 283,72(19) pm und zwei unterschiedlich lange Fluor-Kohlenstoff-Bindungen mit 133,0(4) pm und 138,7(3) pm ausgebildet werden. Der Grund dafür ist, dass die Koordination eines Fluoratoms an das Kaliumatom die benachbarte Fluor-Kohlenstoff-Bindung elektronenärmer und damit länger macht. Zusätzlich sind an jedes Zentralatom noch drei Moleküle 1,4-Dioxan in facialer Anordnung gebunden, so dass das Kaliumatom verzerrt oktaedrisch umgeben ist. Jedes dieser 1,4-Dioxan-Moleküle verbindet zwei Kaliumatome benachbarter K_2N_2 -Einheiten miteinander, so dass daraus ein dreidimensionales Netzwerk mit wabenähnlicher Struktur entlang der kristallografischen a-Achse resultiert.

3.2. Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide)

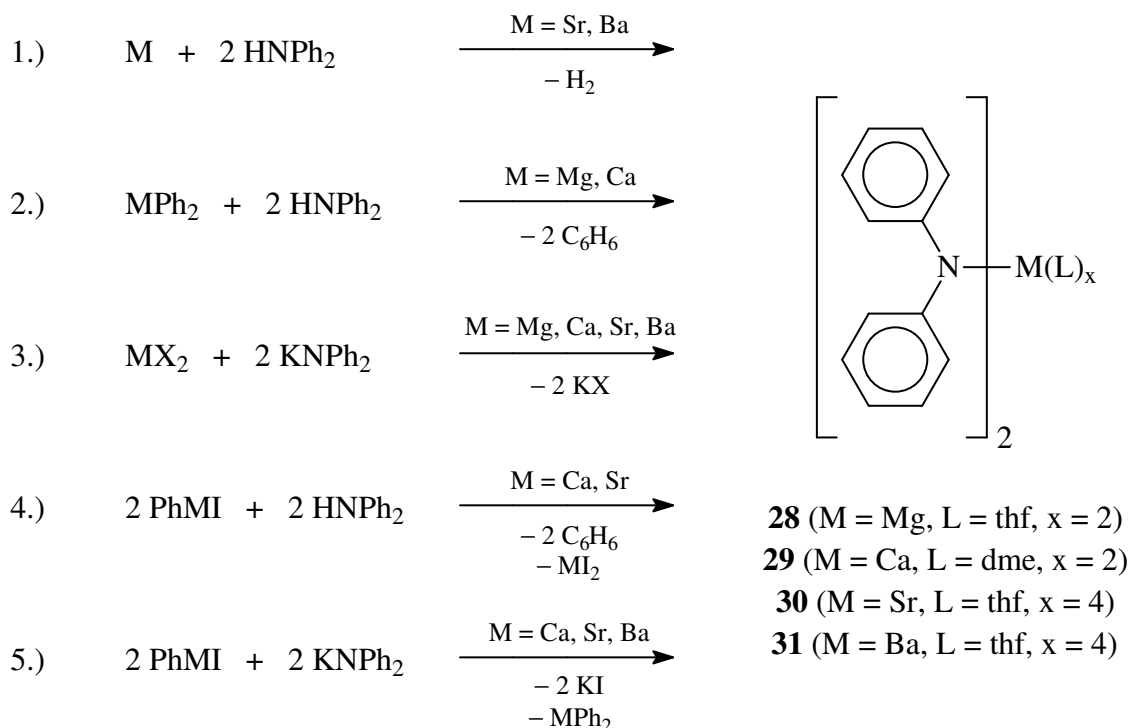
Die Synthesen der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) wurden bereits teilweise von *Issleib et al.* ^[81] und von *Fröhlich* ^[82] beschrieben, jedoch wurden die erhaltenen Verbindungen ausschließlich über den Metallgehalt identifiziert. In den nachfolgenden Abschnitten werden mögliche Synthesen dargestellt, NMR-Daten ausgewertet und die Molekülstrukturen diskutiert.

3.2.1. Synthesen

Bei der Synthese von Erdalkalimetall-bis-(diphenylamiden) kann zunächst von Diphenylamin ausgegangen werden, das mit den Erdalkalimetallen in einer Redoxreaktion metalliert wird. Diese Variante ist nur mit den elektropositiven Elementen Strontium und Barium möglich, aktiviertes Calcium und Magnesium reagieren nicht mit Diphenylamin. Auf diese Weise konnten Strontium-bis-(diphenylamid)(thf)₄·THF (**30**) mit einer Ausbeute von 69 % und Barium-bis-(diphenylamid)(thf)₄·THF (**31**) in 73 %-iger Ausbeute isoliert werden. Diphenylamin ließ sich dabei in siedendem THF von Barium etwa zehnmal schneller deprotonieren als von Strontium.

Alternativ besteht die Möglichkeit, Diphenylamin mit den entsprechenden Diorganylerdalkalimetallen zu metallieren. Diese Methode ist auf Grund der einfachen Synthese beziehungsweise der kommerziellen Verfügbarkeit von Diethyl-, Di-*n*-butyl- und Diphenylmagnesium sehr gut für das Magnesium geeignet, Magnesium-bis-(diphenylamid)(thf)₂·THF (**28**) konnte aus Diphenylmagnesium und Diphenylamin in sehr guter Ausbeute erhalten werden. Die Metallierung von Diphenylamin mit *in situ* hergestelltem Diphenylcalcium ist ebenfalls möglich, jedoch ist diese Methode nicht für die schweren Homologen Strontium und Barium anwendbar, da von ihnen keine Diorganyl-Verbindungen bekannt sind.

In Schema 14 sind die fünf Syntheserouten zur Darstellung von Erdalkalimetall-bis-(diphenylamiden) aufgeführt, deren Anwendbarkeit im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.



Schema 14: Syntheseverfahren für die Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden koordinierende Lösungsmittel bei den Edukten und bei den Nebenprodukten nicht mit dargestellt, kokristallisiertes THF bei **28**, **30** und **31** wurde ebenfalls weggelassen.

Weiterhin lassen sich die Erdalkalimetall-dihalogenide mit Kalium-(diphenylamid) im Sinne einer Salzmetathese umsetzen, wobei neben den Erdalkalimetall-bis-(diphenylamiden) die jeweiligen Kaliumhalogenide entstehen. Diese Methode lässt sich für alle Erdalkalimetalle anwenden, im Fall von Calcium, Strontium und Barium verwendet man vorzugsweise die bekannten THF-Addukte der Iodide Calciumdiiodid(thf)₄^[141, 193], Strontiumdiiodid(thf)₅^[194] und Bariumdiiodid(thf)₅^[195]. Diese lassen sich einerseits leicht aus den Elementen und Iod in THF erhalten, zum anderen kristallisiert Kaliumiodid aus THF besonders grobkörnig und vollständig aus, so dass es leicht durch Filtration nach beendeter Reaktion abgetrennt werden kann. Die Erdalkalimetall-diiodide sind mäßig bis gut in THF bei Raumtemperatur löslich, von CaI₂(thf)₄ lösen sich annähernd 40 mmol·l⁻¹, während Lösungen von SrI₂(thf)₅ etwa 120 mmol·l⁻¹ und BaI₂(thf)₅ ungefähr 130 mmol·l⁻¹ enthalten. Auf Grund der Schwerlöslichkeit von Magnesiumdiiodid in THF verwendet man in diesem Fall MgBr₂(thf)₄^[81]. Durch Salzmetathese konnten Strontium-bis-(diphenylamid)(thf)₄·THF (**30**) und Barium-bis-(diphenylamid)(thf)₄·THF (**31**) in Ausbeuten von 79 % beziehungsweise 82 % erhalten werden.

Nach der vierten Synthesemethode kann Diphenylamin auch mit Phenylerdalkalimetalliodiden metalliert werden, wobei nach Dismutierung Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) und Erdalkalimetall-diiodide entstehen. Die Schwierigkeit dieser Methode besteht im Wesentlichen in der Trennung von diesen beiden Substanzen, da sie in THF ähnliche Löslichkeiten besitzen. Mit Lösungen von Phenylcalciumiodid beziehungsweise Phenylstrontiumiodid und Diphenylamin führt sie zu den erwarteten Produkten.

Schließlich können die Bis-(diphenylamide) des Calciums, Strontiums und Bariums durch Reaktion einer Phenylerdalkalimetalliodid-Lösung mit Kalium-(diphenylamid) erhalten werden. Die dabei in Folge von Dismutation gebildeten Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) kristallisieren nach Abtrennen des Kaliumiodids und Abkühlen der Reaktionslösung aus, während die besser löslichen Diphenylerdalkalimetalle in Lösung bleiben. Sie zersetzen sich langsam durch THF-Spaltung und konnten bislang nicht isoliert werden. Auf diese Weise konnte das Calcium-Derivat Calcium-bis-(diphenylamid)(dme)₂ (**29**) in 79 %-iger Ausbeute gewonnen werden, nachdem das aus THF nicht kristallisierende Produkt aus DME umkristallisiert wurde.

In Tabelle 9 sind die verwendeten Edukte, die erhaltenen Verbindungen sowie die erreichten Ausbeuten angegeben.

Edukte	Produkt	Ausbeute
Diphenylmagnesium und Diphenylamin	Magnesium-bis-(diphenylamid)(thf) ₂ ·THF (28)	94 %
Phenylcalciumiodid und Kalium-(diphenylamid)	Calcium-bis-(diphenylamid)(dme) ₂ (29)	79 %
Strontiumdiiodid und Kalium-(diphenylamid)	Strontium-bis-(diphenylamid)(thf) ₄ ·THF (30)	79 % ^a
Bariumdiiodid und Kalium-(diphenylamid)	Barium-bis-(diphenylamid)(thf) ₄ ·THF (31)	82 % ^b

Tab. 9: Synthetisierte Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide). Koordinierende Lösungsmittel der Edukte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. ^{a)} Die Synthese von **30** aus Strontium und Diphenylamin in THF ergibt eine Ausbeute von 69 %. ^{b)} Die Synthese von **31** aus Barium und Diphenylamin in THF ergibt eine Ausbeute von 73 %.

3.2.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Bei den Erdalkalimetall-bis-(diphenylamiden) und den Kalium-(diphenylamiden) **22** und **23** handelt es sich um farblose, kristalline Substanzen. An Luft verfärben sie sich augenblicklich, da sich durch Hydrolyse zunächst Diphenylamin bildet, das von Sauerstoff zu grün gefärbtem *N,N'*-Diphenylbenzidin oxidiert wird. Im zweiten Oxidationsschritt entsteht daraus das intensiv violett gefärbte *N,N'*-Diphenyl-*p,p'*-diphenochinonimin ^[196]. Mit Wasser reagieren sie unter starker Wärmeentwicklung zu Diphenylamin und dem jeweiligen Erdalkalimetallhydroxid. In THF und 1,4-Dioxan sind die Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) sehr gut löslich, in Diethylether und DME lösen sie sich nur sehr schlecht, in Kohlenwasserstoffen sind sie nahezu unlöslich, was mit dem vorwiegend ionischen Charakter dieser Verbindungen einhergeht. Die Substanzen sind bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, zersetzen sich jedoch nach mehrmaligem Umfüllen unter Argon langsam. Da sich IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen sowie Elementaranalysen nicht in einer absoluten Inertgasatmosphäre durchführen lassen, besitzen die so erhaltenen analytischen Daten wenig Aussagekraft. Da sie stark von Zersetzungsprodukten gekennzeichnet sind, sollen sie nicht näher betrachtet werden. Beim Erhitzen zersetzen sich die Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) bei Temperaturen unterhalb von 80 °C unter Abgabe von THF beziehungsweise DME.

Die ¹H-NMR- und ¹³C{¹H}-NMR-Daten der vier Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) sind in den Tabellen 12 und 13 im Unterkapitel 3.4 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden die Daten von Diphenylamin ^[197] mit aufgenommen.

In den ¹H-NMR-Spektren liegen die Resonanzen der Diphenylamid-Gruppe in dem für aromatische Protonen üblichen Bereich. Sie sind mit denen der Kalium-(diphenylamide) **22** und **23** vergleichbar und gegenüber den Signalen des Diphenylamins zu höheren Feldstärken hin verschoben.

Aus den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren ist ersichtlich, dass die Deprotonierung des Diphenylamins und die nachfolgende Koordination an Kalium- oder Erdalkalimetallkationen die Resonanzen der *o*- und *m*-Kohlenstoffatome kaum beeinflusst. Mit Blick auf die *p*-Kohlenstoffatome ist festzustellen, dass sich deren Resonanzen zwischen 117,0 ppm (**28**) und 114,2 ppm (**31**) befinden und damit gegenüber dem Wert des Diphenylamins von 120,9 ppm leicht hochfeldverschoben sind. Für die Kalium-(diphenylamide) ergeben sich Signallagen von 112,1 ppm und 112,3 ppm. Die chemischen Verschiebungen der *i*-Kohlenstoffatome bewegen sich zwischen 156,8 ppm (**31**) und 158,0 ppm (**30**). Sie sind mit denen der Kaliumamide **22** und **23** von 158,5 ppm

beziehungsweise 158,3 ppm vergleichbar und gegenüber der des Diphenylamins von 143,0 ppm deutlich tieffeldverschoben. Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die chemischen Verschiebungen sowohl im ^1H -NMR- als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur eine geringe Abhängigkeit vom Erdalkalimetallatom aufweisen.

3.2.3. Molekülstrukturen

Kristalle von **28**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung über Nacht auf $-25\text{ }^\circ\text{C}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei sehr ähnliche Moleküle 'a' und 'b'. Deshalb beschränkt sich die nachfolgende Diskussion nur auf Molekül 'a', das in Abbildung 33 dargestellt ist.

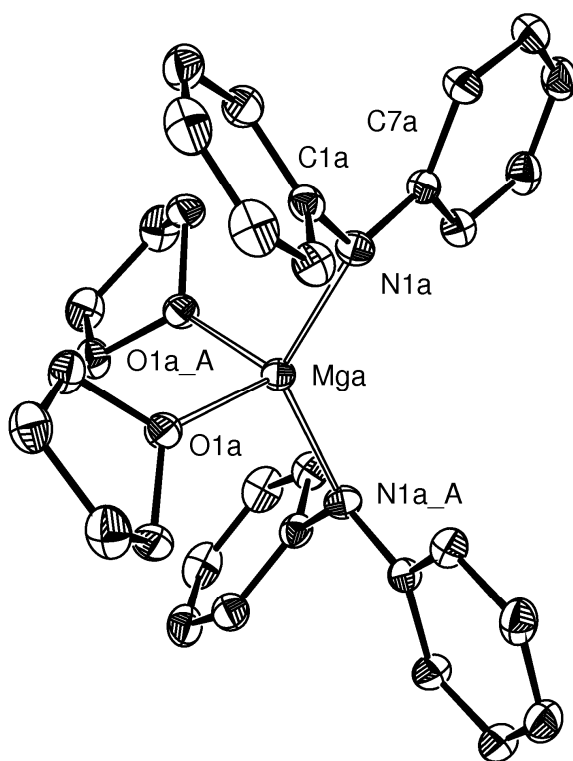


Abb. 33: Molekülstruktur von **28**. Von den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen 'a' und 'b' im Kristall ist Molekül 'a' dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografische C_2 -Achse ($3/2-x, y, 3/2-z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Kokristallisiertes THF und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mga-N1a 201,3(3); Mga-O1a 201,2(2); N1a-C1a 141,9(4); N1a-C7a 139,2(4); Mga...C1a 288,7(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1a-Mga-N1a_A 126,89(18); Mga-N1a-C1a 113,4(2); Mga-N1a-C7a 124,3(2); N1a-Mga-O1a 111,24(10); N1a-Mga-O1a_A 103,81(10); O1a-Mga-O1a_A 95,54(15); C1a-N1a-C7a 119,3(3).

In **28** ist das Magnesiumatom in einer verzerrt-tetraedrischen Koordinationssphäre gelegen. Auf Grund des hohen sterischen Anspruchs der Diphenylamid-Gruppen ist der N1a-Mga-N1a_A-Winkel mit $126,89(18)^\circ$ deutlich größer als der O1a-Mga-O1a_A-Winkel mit $95,54(15)^\circ$. Die Abstände zwischen dem Zentralatom und den beiden neutralen THF-Sauerstoffatomen mit $201,2(2)$ pm und den beiden Diphenylamid-Anionen mit $201,3(3)$ pm sind fast identisch. Ein Vergleich mit den Bindungsparametern der Verbindung $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ ^[85] zeigt eine vergleichbare Magnesium-Sauerstoff-Bindungslänge mit $202,1(5)$ pm, aber auf Grund des höheren Raumbedarfs der Bis-(trimethylsilyl)-amid-Gruppe gegenüber der Diphenylamid-Gruppe einen mit $209,4(5)$ pm deutlich längeren Magnesium-Stickstoff-Abstand. Die Winkelsumme an den Stickstoffatomen beträgt 357° , so dass diese planar umgeben und sp^2 -hybridisiert sind. Dieser Effekt wird auch bei den anderen Erdalkalimetall-bis-(diphenylamiden) beobachtet und wird von der im Wesentlichen ionischen Natur der Metall-Stickstoff-Bindung bedingt. Vergleichsweise kurze Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungslängen mit $139,2(4)$ pm und $141,9(4)$ pm findet man auch im Diphenylamin mit $140,0(4)$ pm ^[192], so dass die erhöhte negative Ladungsdichte an den Stickstoffatomen keinen erkennbaren Einfluss auf die Länge der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen hat.

Lässt man DME in eine THF-Lösung von Calcium-bis-(diphenylamid) bei -40°C hinein diffundieren, so scheiden sich über Nacht farblose Kristalle von **29** ab, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. In der asymmetrischen Einheit befinden sich wiederum zwei einander sehr ähnliche Moleküle, die mit nachgestelltem 'a' und 'b' gekennzeichnet sind. Im Folgenden wird nur das Molekül 'a' diskutiert, das in Abbildung 34 gezeigt ist.

In **29** befindet sich das Calciumatom im Zentrum eines stark verzerrten Oktaeders, der aus zwei Diphenylamid-Gruppen und den beiden zweizähligen DME-Molekülen gebildet wird. Da im Vergleich zu **28** ein größeres Zentralatom vorliegt, sind die beiden Calcium-Stickstoff-Bindungen mit $236,92(15)$ pm deutlich kürzer als die Calcium-Sauerstoff-Abstände, die $244,64(12)$ pm und $247,69(13)$ pm betragen. Ein Vergleich mit dem tetrakoordinierten $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{dme})$ ^[198] zeigt sowohl kürzere Calcium-Stickstoff-Bindungslängen mit $227,1(3)$ pm als auch kleinere Calcium-Sauerstoff-Abstände mit $239,7(3)$ pm (siehe Tabelle 10). Bei dem Übergang von räumlich anspruchsvollen Bis-(trimethylsilyl)-amid-Gruppen zu Diphenylamid-Gruppen mit geringerem sterischen Anspruch entsteht eine weniger gehinderte Situation, die eine Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf sechs bedingt. Diese und die elektrostatische Abstoßung

der elektronegativen Stickstoff- und Sauerstoffatome führen zur Verlängerung der Calcium-Stickstoff- und Calcium-Sauerstoff-Bindungen und zur Verkleinerung des N1a-Caa-N1a_A-Winkels auf 98,44(8) °. Außerdem fällt in **29** ein kleiner DME-Bisswinkel mit 65,94(4) ° auf.

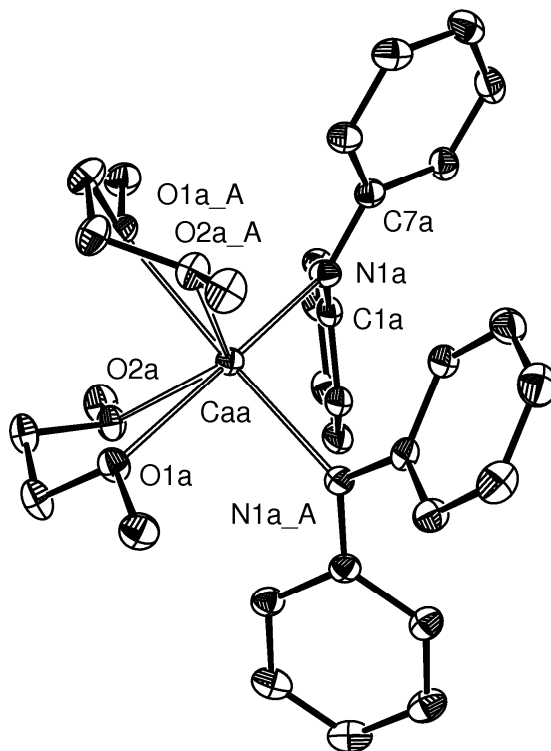


Abb. 34: Molekülstruktur von **29**. Von den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen 'a' und 'b' im Kristall ist Molekül 'a' dargestellt. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografische C_2 -Achse ($1-x, y, 3/2-z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Caa-N1a 236,92(15); Caa-O1a 247,69(13); Caa-O2a 244,64(12); N1a-C1a 140,0(2); N1a-C7a 137,5(2); Caa...C1a 317,37(18). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1a-Caa-N1a_A 98,44(8); Caa-N1a-C1a 112,11(11); Caa-N1a-C7a 128,40(11); N1a-Caa-O1a 172,67(5); N1a-Caa-O1a_A 83,59(5); N1a-Caa-O2a 106,81(5); N1a-Caa-O2a_A 109,94(5); O1a-Caa-O1a_A 95,29(6); O1a-Caa-O2a 65,94(4); O1a-Caa-O2a_A 75,98(4); O2a-Caa-O2a_A 122,32(6); C1a-N1a-C7a 119,46(15).

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **30** wurden aus einer THF-Lösung innerhalb eines Tages bei -40 °C erhalten, die Molekülstruktur ist in Abbildung 35 gezeigt.

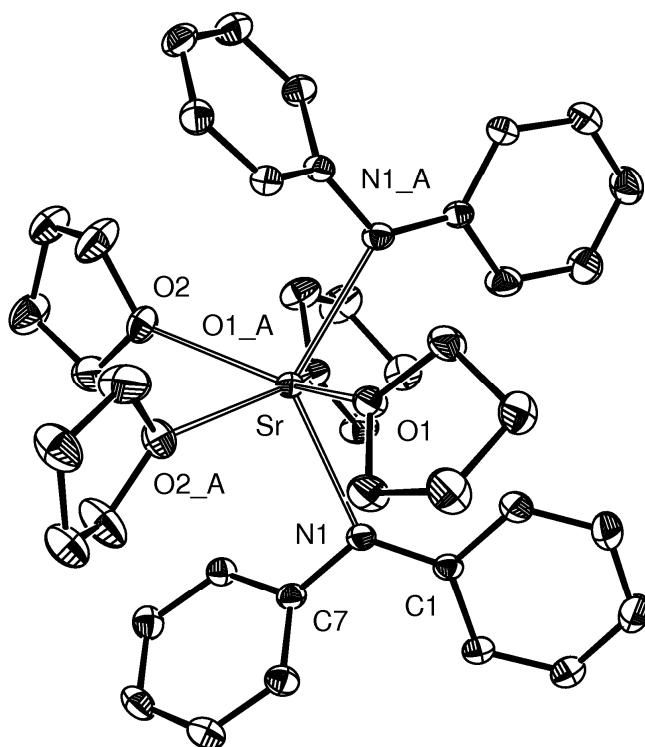


Abb. 35: Molekülstruktur von **30**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografische C_2 -Achse ($-x-1, y, -z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Kokristallisiertes THF und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sr-N1 255,2(2); Sr-O1 258,5(2); Sr-O2 260,6(2); N1-C1 137,4(4); N1-C7 139,0(4); Sr...C7 323,6(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Sr-N1_A 123,86(11); Sr-N1-C1 131,71(18); Sr-N1-C7 106,63(19); N1-Sr-O1 83,67(7); N1-Sr-O2 127,31(8); N1-Sr-O1_A 80,64(7); N1-Sr-O2_A 98,30(8); O1-Sr-O1_A 146,30(11); O1-Sr-O2 138,03(8); O1-Sr-O2_A 73,66(7); O2-Sr-O2_A 74,24(11); C1-N1-C7 120,6(2).

30 weist ein hexakoordiniertes Strontiumatom auf, mit dem die beiden Diphenylamid-Gruppen einen stumpfen N1-Sr-N1_A-Winkel von 123,86(11) ° einschließen. Auf Grund des größeren Zentralatoms ergibt sich gegenüber **29** eine mit 255,2(2) pm längere Strontium-Stickstoff-Bindung, die wegen der kleineren Koordinationszahl von vier in $\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ ^[152] mit 245,8(1) pm kleiner ist. Für den gemittelten Strontium-Sauerstoff-Abstand, der 259,6(2) pm beträgt, lassen sich analoge Betrachtungen anstellen. Kristalle von **31**, die zur Strukturermittlung durch Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden aus einer THF-Lösung durch Abkühlen auf -25 °C innerhalb eines Tages gewonnen. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 36 zu sehen.

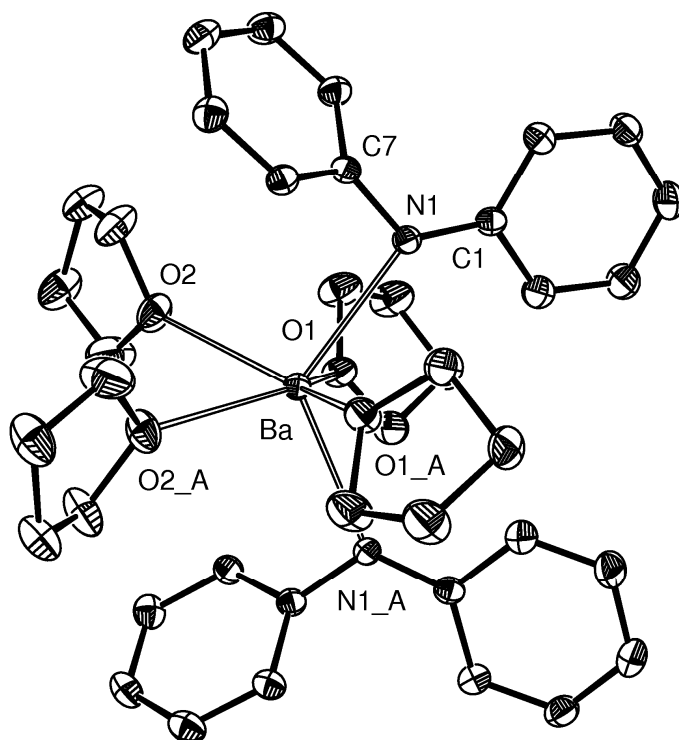


Abb. 36: Molekülstruktur von **31**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografische C_2 -Achse ($-x-2, y, -z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Kokristallisiertes THF und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba-N1 269,8(4); Ba-O1 273,6(3); Ba-O2 275,2(3); N1-C1 136,7(6); N1-C7 138,7(5); Ba \cdots C7 329,3(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Ba-N1_A 120,78(15); Ba-N1-C1 132,7(3); Ba-N1-C7 102,7(2); N1-Ba-O1 84,72(11); N1-Ba-O1_A 78,87(11); N1-Ba-O2 101,50(12); N1-Ba-O2_A 125,96(11); O1-Ba-O1_A 146,46(15); O1-Ba-O2 72,83(11); O1-Ba-O2_A 138,99(11); O2-Ba-O2_A 74,52(17); C1-N1-C7 121,2(4).

31 und **30** kristallisieren beide in der monoklinen Raumgruppe C_2 und besitzen die gleiche Struktur. Beide Verbindungen sind daher isostrukturell zueinander, die Bindungswinkel sind einander sehr ähnlich, jedoch ergeben sich Unterschiede bei den Bindungslängen. Der Winkel, den die beiden Stickstoffatome der Diphenylamid-Gruppen mit dem Bariumatom einschließen, ist mit $120,78(15)^\circ$ nur geringfügig kleiner als der in **30** beobachtete. Hingegen führt das im Vergleich zum Strontiumatom größere Bariumatom zu einer um annähernd 14 pm längeren Barium-Stickstoff-Bindung mit 269,8(4) pm und zu um rund 15 pm längeren Barium-Sauerstoff-Bindungen mit 273,6(3) pm beziehungsweise 275,2(3) pm. Der Barium-Stickstoff-Abstand ist länger als der in $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ ^[88] mit 259,2(1) pm gefundene, der Barium-Sauerstoff-Abstand mit 273,1(1) pm nimmt nahezu den gleichen Wert an.

Übergreifend lassen sich bei den Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) folgende Besonderheiten feststellen. Bei allen Verbindungen fällt der stumpfe Winkel des Stickstoff-Metall-Stickstoff-Fragments auf, das bei **29**, **30** und **31** alternativ auch linear gebaut sein könnte. Dieser Sachverhalt kann auf der Grundlage von zwei Modellvorstellungen erklärt werden. Die Arbeitsgruppen von *Schleyer*^[199] und *Kaupp*^[200] führten experimentelle und theoretische Untersuchungen an den Carbazolaten der Erdalkalimetalle durch und gelangten zu dem Schluss, dass die Gestalt der Molekülstrukturen im Wesentlichen von den anionischen Liganden bestimmt wird und dass die Neutralliganden nur einen vernachlässigbaren Einfluss ausüben. Unter Zuhilfenahme dieser Berechnungen lassen sich die gebogenen N-M-N-Fragmente mit einer Beteiligung von d-Atomorbitalen der Erdalkalimetalle an den chemischen Bindungen zu den Diphenylamid-Gruppen deuten. Dabei kommt es zur Ausbildung von sd-Hybridorbitalen, die im Gegensatz zu sp-Hybridorbitalen die gewinkelte Anordnung der Anionen am Zentralatom bedingen^[201]. Ähnliche Betrachtungen existieren auch für Moleküle des Typs $M(NH_2)_2$ und die Kationen $[M(NH_3)_2]^{2+}$ ^[202, 203], wobei M die Metalle Calcium, Strontium und Barium repräsentiert.

Ein anderes Modell ist die von *Klemperer* und Mitarbeitern^[204] 1963 formulierte „inverse Polarisation“, das durch theoretische Rechnungen von *Guido* und *Gigli*^[205] gesichert wurde. Die beiden gewinkelt angeordneten anionischen Liganden erzwingen eine Polarisation der äußeren Rumpfschale des Erdalkalimetallkations. Dabei wird an diesem ein Dipol induziert, dessen positiv polarisierter Bereich mit den Anionen optimal wechselwirken kann.

Außerdem erkennt man bei den Erdalkalimetall-bis-(diphenylamiden) stark voneinander abweichende exocyclische M-N-C1/C7-Winkel, wobei deren Differenz mit ansteigendem Radius des Erdalkalimetalls zunimmt. Im Fall von **28** beträgt sie 10,9 °, bei **29** sind es bereits 16,3 °, bei **30** findet man einen Wert von 25,1 ° und bei **31** beträgt der Unterschied schließlich 30,0 °. Damit einhergehend werden unterschiedlich lange Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungsabstände festgestellt, wobei sich für den kleineren Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Winkel jeweils die längere Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung ergibt. So findet man für **28** Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände von 139,2(4) und 141,9(4) pm, in **29** die Werte 137,5(2) und 140,0(2) pm, in **30** die Bindungslängen 137,4(4) und 139,0(4) pm sowie in **31** Abstände mit 136,7(6) und 138,7(5) pm, die in dieser Reihenfolge tendenziell abnehmen. Als Ursache dafür kommen starke Wechselwirkungen zwischen zwei Koordinationslücken am Zentralatom mit den π -Systemen von zwei Phenylgruppen in

Betracht, die zwischen dem weichen Bariumkation und den Phenylgruppen besonders stark ausgeprägt sind. Zum anderen lassen sie die zugehörigen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen elektronisch verarmen und damit länger werden. Als Folge beobachtet man außerdem kurze Kontakte zwischen dem Metall und zwei *i*-Kohlenstoffatomen, die bei dem Magnesium-Derivat 288,7(4) pm betragen, bei der Calcium-Verbindung 317,4(2) pm, im Strontium-Derivat sind es 323,6(2) pm und für die Barium-Verbindung ergeben sich 329,3(4) pm. In den Molekülstrukturen wird das an der stärkeren Neigung der Phenylgruppen zum Zentralatom hin ersichtlich.

In der nachfolgenden Tabelle 10 sind einige ausgewählte Erdalkalimetall-bis-amide mit der Koordinationszahl des Zentralatoms, einigen markanten Bindungsabständen sowie dem N-M-N-Winkel zusammengefasst.

Verbindung	KoZ M	<i>d</i> (M-N) [pm]	<i>d</i> (M-O) [pm]	<i>d</i> (N-C) [pm]	\angle (N-M-N) [°]	Literatur
Mg(NPh ₂) ₂ (thf) ₂ (28)	4	201,3(3)	201,2(2)	140,6(4)	126,9(2)	[206]
Mg[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	202,1(5)	209,4(5)	-	127,9(2)	[85]
Mg[N(Mes)(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	202,3(1)	205,5(1)	143,0(2)	134,4(1)	[96]
Ca(NPh ₂) ₂ (dme) ₂ (29)	6	236,9(2)	246,1(2)	138,8(2)	98,4(1)	[206]
Ca[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	230,1(6)	237,7(6)	-	121,3(1)	[152]
Ca[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (dme)	4	227,1(3)	239,7(3)	-	123,6(1)	[198]
Ca[N(Mes)(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	230,4(6)	234,3(4)	141,0(8)	137,6(1)	[96]
Sr(NPh ₂) ₂ (thf) ₄ (30)	6	255,2(2)	259,6(2)	138,2(4)	123,9(1)	[206]
Sr[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	245,8(1)	253,4(1)	-	120,6(2)	[152]
Sr[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (dme) ₂	6	253,8(7)	265,5(6)	-	136,1(3)	[207]
Sr[N(Dipp)(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	248,0(6)	251,1(4)	140,2(8)	123,6(1)	[97]
Ba(NPh ₂) ₂ (thf) ₄ (31)	6	269,8(4)	274,4(3)	137,7(6)	120,8(2)	[206]
Ba[N(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	259,2(1)	273,1(1)	-	116,8(1)	[88]
Ba[N(Dipp)(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	263,5(4)	269,3(3)	139,4(6)	123,6(2)	[97]

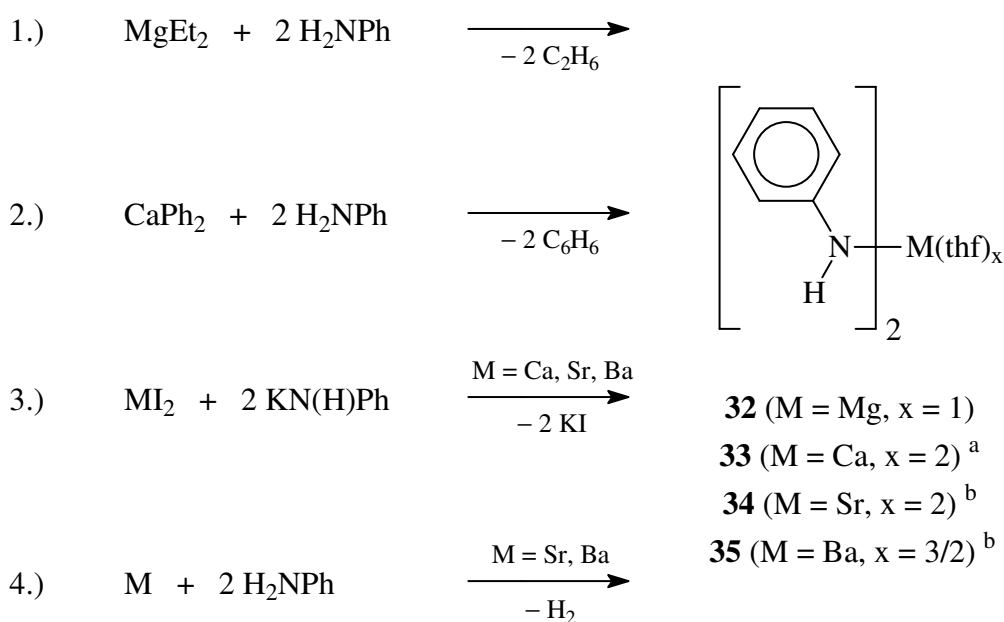
Tab. 10: Vergleich einiger gemittelter Strukturparameter von ausgewählten Erdalkalimetall-bis-amiden. Kokristallisiertes THF bei **28**, **30** und **31** ist nicht mit dargestellt.

3.3. Erdalkalimetall-bis-(phenylamide)

Nach erfolgter Synthese und Charakterisierung der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) wird in diesem Unterkapitel untersucht, ob analog dazu auch Erdalkalimetall-bis-(phenylamide) mit und ohne Substituenten an den Phenylgruppen hergestellt sowie strukturell und spektroskopisch charakterisiert werden können.

3.3.1. Synthesen

Die Methoden zur Synthese von Erdalkalimetall-bis-(phenylamiden) entsprechen denen, die bereits zur Herstellung der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) eingesetzt wurden. Deshalb sollen die durchgeführten Reaktionen, die in Schema 15 abgebildet sind, an dieser Stelle nur kurz besprochen werden, synthetische Details werden nicht wiedergegeben.



Schema 15: Syntheseverarianten für die Erdalkalimetall-bis-(phenylamide). Koordinierende Lösungsmittel wurden bei den Edukten aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, kokristallisiertes THF bei **35** wurde ebenfalls weggelassen. ^{a)} **33** liegt im kristallinen Zustand tetranuklear vor. ^{b)} **34** und **35** liegen im kristallinen Zustand als eindimensionale Koordinationspolymere vor.

Nach den ersten beiden Methoden sind insbesondere die Magnesium-Verbindung und das Calcium-Derivat durch Metallierung von Anilin mit Diethylmagnesium beziehungsweise mit *in situ* hergestelltem Diphenylcalcium bei Raumtemperatur in THF erhältlich. Im Fall

von Magnesium konnte nach Abkühlen der Reaktionslösung auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ Magnesium-bis-(phenylamid)(thf) (**32**) mit einer Ausbeute von 85 % isoliert werden, der THF-Gehalt wurde durch Titration des Metallgehalts ermittelt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnte keine doppelte Deprotonierung des Anilins zu dem bekannten $[\text{MgNPh}(\text{thf})]_6$ ^[208, 209] beobachtet werden.

Präparativ sehr einfach gestaltet sich auch hier die Salzmetathese, die von den entsprechenden Erdalkalimetalldiiodiden und Kalium-(phenylamid) (**24**) ausgeht, dessen Synthese in Unterkapitel 3.1 dargestellt wurde. Auf diese Weise lassen sich die Anilide des Calciums, Strontiums und Bariums herstellen, beispielsweise konnte so tetrameres $[\text{Calcium-bis-(phenylamid)}]_4(\text{thf})_8$ (**33**) in 88 %-iger Ausbeute isoliert werden.

Schließlich lassen sich die Strontium- und die Barium-Verbindung durch direkte Metallierung von Anilin gewinnen. Diese Methode ist wiederum auf diese beiden Metalle beschränkt und liefert die polymeren Verbindungen $[\text{Strontium-bis-(phenylamid)(thf)}_2]_{\infty}$ (**34**) und $[(\text{Barium-bis-(phenylamid)})(\text{thf})_{3/2} \cdot 5/8\text{THF}]_{\infty}$ (**35**) in Ausbeuten von 74 % beziehungsweise 92 %. Barium reagiert ebenfalls mit den primären Aminen 2,4,6-Trimethylanilin, Benzylamin und 4-Aminopyridin, jedoch werden auf diese Weise nur sehr schwer lösliche, nicht weiter charakterisierbare Verbindungen erhalten. Reaktionen mit aliphatischen Aminen, wie beispielsweise Diisopropylamin finden nicht statt.

Da es sich bei **33** um ein ungewöhnlich aufgebautes, tetranukleares Molekül handelt und **34** und **35** im festen Zustand als eindimensionale Koordinationspolymere vorliegen, waren noch weitere Umsetzungen der Erdalkalimetalldiiodide mit verschiedenen Kalium-(phenylamiden) und die Strukturaufklärung der erhaltenen Produkte vorgesehen.

Die Reaktion von Calciumdiiodid mit Kalium-(*N*-methylphenylamid) ergibt in 79 %-iger Ausbeute mononukleares Calcium-bis-(*N*-methylphenylamid)(thf)₄ (**36**), das eine Brückenstellung zwischen **29** und **33** einnimmt. Die Umsetzung mit Kalium-(1-naphthylamid) liefert einen kristallinen Feststoff, dessen Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse ungeeignet und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind, so dass diese Substanz nicht näher charakterisiert werden konnte.

In der nachfolgenden Tabelle 11 sind die verwendeten Edukte, die erhaltenen Produkte und die erreichten Ausbeuten zusammengestellt.

Edukte	Produkt	Ausbeute
Diethylmagnesium und Anilin	Magnesium-bis-(phenylamid)(thf) (32)	85 %
Calciumdiiodid und Kalium-(phenylamid)	[Calcium-bis-(phenylamid)] ₄ (thf) ₈ (33)	88 %
Strontium und Anilin	[Strontium-bis-(phenylamid)(thf) ₂] _∞ (34)	74 %
Barium und Anilin	[(Barium-bis-{phenylamid})(thf) _{3/2} ·5/8THF] _∞ (35)	92 %
Calciumdiiodid und Kalium-(<i>N</i> -methylphenylamid)	Calcium-bis-(<i>N</i> -methylphenylamid)(thf) ₄ (36)	79 %
Calciumdiiodid und Kalium-(2,4,6-trimethylphenylamid)	[Calcium-bis-(2,4,6-trimethylphenylamid)] ₃ (thf) ₆ (37)	72 %
Calciumdiiodid und Kalium-(2,6-difluorphenylamid)	[Calcium-bis-(2,6-difluorphenylamid)] ₂ (thf) ₅ ·2THF (38)	73 %
Strontiumdiiodid und Kalium-(2,6-difluorphenylamid)	[Tris-(2,6-difluorphenylamido)-distrontiumiodid](thf) ₆ ·THF (39)	84 %
Bariumdiiodid und Kalium-(2,6-difluorphenylamid)	[Barium-bis-(2,6-difluorphenylamid)(thf) ₂] _∞ (40)	71 %

Tab. 11: Synthetisierte Erdalkalimetall-bis-(phenylamide). Koordinierende Lösungsmittel wurden bei den Edukten aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

Charakterisierbare Verbindungen konnten nach der Reaktion von Kalium-(2,4,6-trimethylphenylamid) und Kalium-(2,6-difluorphenylamid) mit Calciumdiiodid isoliert werden. Im ersten Fall wurde das trinuklear aufgebaute [Calcium-bis-(2,4,6-trimethylphenylamid)]₃(thf)₆ (**37**) mit einer Ausbeute von 72 % erhalten, im zweiten Fall konnten 73 % der zweikernigen Verbindung [Calcium-bis-(2,6-difluorphenylamid)]₂(thf)₅·2THF (**38**) gewonnen werden. Von den 2,6-Difluorphenylamiden ist bisher nur eine lithiierte Verbindung bekannt, die von *Deck* ^[210] aus 2,6-Difluoranilin und *n*-Butyllithium erhalten wurde. Bei ihr handelt es sich jedoch um einen schlagempfindlichen Explosivstoff, was deren Verwendbarkeit drastisch einschränkt.

Mit dem koordinationschemisch interessanten 2,6-Difluorphenylamid-Liganden wurde ebenfalls versucht, Verbindungen des Magnesiums, Strontiums und Bariums zu erhalten. Wird 2,6-Difluoranilin mit Diethylmagnesium deprotoniert, so erhält man eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Substanz, die sich jeder weiteren Charakterisierung entzieht. Aus Strontiumdiiodid und zwei Äquivalenten Kalium-(2,6-difluorphenylamid) erhält man stets iodidhaltiges [Tris-(2,6-difluorphenylamido)-distrontiumiodid](thf)₆·THF (**39**) in 84 %-iger Ausbeute, selbst mit drei Äquivalenten

gelingt der Austausch des weichen Iodidions gegen das härtere 2,6-Difluorphenylamid-Ion und damit die Bildung des homoleptischen Strontium-bis-(2,6-difluorphenylamids) nicht. Polymeres [Barium-bis-(2,6-difluorphenylamid)(thf)₂]_∞ (**40**) wurde aus Bariumdiiodid und Kalium-(2,6-difluorphenylamid) mit einer Ausbeute von 71 % gewonnen.

Die Reaktion von Phenylcalciumiodid mit dem aliphatischen Diisopropylamin führt zur Bildung eines Feststoffs mit der vermuteten Zusammensetzung Calcium-bis-(diisopropylamid)(thf)_x, der sich jedoch auf Grund seiner Schwerlöslichkeit nicht weiter analysieren lässt.

3.3.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Bei den Erdalkalimetall-bis-(phenylamiden) und Kalium-(phenylamid)(thf)_x handelt es sich um Substanzen, deren chemische Eigenschaften denen der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) weitgehend gleichen. Es sind unter Argon bei Raumtemperatur unbegrenzt halbbare, farblose, kristalline Substanzen, die sehr schnell mit Sauerstoff und Wasser reagieren. Bereits durch mehrmaliges Umfüllen unter Argon verfärben sie sich deutlich, so dass ihre Charakterisierung im Wesentlichen auf die Röntgenstrukturanalyse und die NMR-Spektroskopie beschränkt ist.

Ein gravierender Unterschied zu den Bis-(diphenylamiden) besteht jedoch in der Löslichkeit. Die Erdalkalimetall-bis-(phenylamide) sind nur noch schlecht in THF löslich, in anderen Ethern wie Diethylether, 1,4-Dioxan und DME sowie in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind sie nahezu unlöslich. Dabei nimmt die Löslichkeit von der Magnesium-Verbindung hin zum Barium-Derivat auf Grund der ansteigenden Ionizität der Metall-Stickstoff-Bindung deutlich ab. So löst sich **32** noch in einer Mischung aus THF und Diethylether, während **35** so schlecht in THF löslich ist, dass kein aussagefähiges ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum erhalten werden konnte. Die Spaltung von THF kann selbst nach mehrtägiger Aufbewahrung in THF-Lösung bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden.

Die ¹H-NMR-, ¹³C{¹H}-NMR- und ¹⁹F{¹H}-NMR-Daten der in Tabelle 11 enthaltenen Verbindungen sind in den Tabellen 12 und 13 im Unterkapitel 3.4 zusammengestellt. Soweit vorhanden sind zum Vergleich die NMR-Daten der Aniline und die der Kalium-(phenylamide) mit aufgenommen worden. In Lösung beobachtet man jeweils nur einen Signalsatz der Anilid-Gruppen, obwohl die Bis-(phenylamide) im kristallinen Zustand chemisch nicht äquivalente Anilid-Gruppen beinhalten. Wahrscheinlich werden beim Lösen die Metall-Stickstoff-Bindungen der im festen Zustand vorliegenden Aggregate

teilweise durch das THF gespalten, so dass in Lösung nur mononukleare Spezies mit chemisch äquivalenten Anilid-Anionen vorliegen und vermessen werden. Ebenfalls denkbar ist auch die Bildung von Oligomeren durch Solvation, deren Anilid-Gruppen im Verhältnis zur NMR-Zeitskala sehr schnell ausgetauscht werden.

Beim Betrachten der ^1H -NMR-Spektren von Anilin und von den Verbindungen **24**, **32**, **33**, **34** und **35** lassen sich für die Signale der aromatischen Protonen keine Auffälligkeiten feststellen. Die chemischen Verschiebungen der NH-Protonen sind hier am aussagekräftigsten. Für das Anilin ^[211] beträgt diese Verschiebung 4,32 ppm. Die Deprotonierung und die Koordination an ein Kaliumion bewirken eine Hochfeldverschiebung zu einem Wert von 3,16 ppm für **24**. Diese Resonanz ist für die Magnesium-Verbindung **32** mit 2,17 ppm zu noch höheren Feldstärken hin verschoben, nähert sich mit ansteigendem Radius des Erdalkalimetalls mit 3,02 ppm für **33**, 3,19 ppm für **34** und 4,13 ppm für **35** jedoch wieder dem Wert des Anilins. Diese beim Übergang von der Magnesium- zur Barium-Verbindung beobachtete Hochfeldverschiebung der Resonanz ist auf eine zunehmende Entschirmung der NH-Gruppierung zurückzuführen, die durch den in dieser Reihenfolge zunehmenden ionischen Charakter der Metall-Stickstoff-Bindung bedingt wird.

Für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gilt das für die Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) Gesagte. Gegenüber den Werten des Anilins sind die Resonanzen der *o*- und *m*-Kohlenstoffatome nahezu unverändert. Die chemischen Verschiebungen der *p*-Kohlenstoffatome erfahren eine geringfügige Hochfeldverschiebung, während die der *i*-Kohlenstoffatome zu niedrigeren Feldstärken hin verschoben sind. So wird für das *i*-Kohlenstoffatom in **33** ein Wert von 162,2 ppm, für Anilin ^[211] jedoch nur einer von 149,2 ppm gefunden.

Während die Resonanzen der Wasserstoffatome der 2,6-Difluoranilide in der zu erwartenden Region liegen, führen die *o*-Fluoratome zu einer Tieffeldverschiebung der Signallagen der *o*-Kohlenstoffatome, zu einer Hochfeldverschiebung der *m*-Kohlenstoffatome und zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung der *p*-Kohlenstoffatome. Die $^1J_{\text{F,C}}$ -Kopplungskonstanten bewegen sich zwischen 227 Hz und 229 Hz und schließen die in **27** gefundene von 227 Hz mit ein. Insgesamt sind sie damit etwas geringer als der in 2,6-Difluoranilin mit 239 Hz gemessene Wert. Die *i*- und *m*-Kohlenstoffatome hingegen weisen $^2J_{\text{F,C}}$ -Kopplungen in einem Bereich von 10,3 Hz bis 18,3 Hz auf und sind etwas größer als die in 2,6-Difluoranilin beobachteten Kopplungen. Die $^3J_{\text{F,C}}$ -Kopplungskonstanten zu den *p*-Kohlenstoffatomen konnten nicht in jedem Fall detektiert werden und liegen in der Größenordnung von 9,7 Hz. Die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen zeigen wegen der

Entfernung von der Metall-Stickstoff-Bindung nur eine sehr geringe Tieffeldverschiebung mit steigendem Erdalkalimetallradius und sind in einem Bereich von $-136,8$ ppm bis $-137,8$ ppm zu finden.

3.3.3. Molekülstrukturen

Obwohl das Kalium-(diphenylamid) **23** und das Kalium-(2,6-difluorphenylamid) **27** trotz unterschiedlich aufgebauter Amid-Gruppen ähnliche Strukturen aufweisen, sollten sich die Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-bis-(phenylamide) stärker von denen der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) unterscheiden. Die geringe Löslichkeit ersterer auf der einen Seite und der geringere sterische Anspruch der Anilid-Gruppe im Vergleich zur Diphenylamid-Gruppe andererseits weisen auf oligomere und polymere Strukturen der Erdalkalimetall-bis-(anilide) im festen Zustand hin.

Farblose Kristalle von **32** werden erhalten, indem eine bei Raumtemperatur gesättigte THF/Diethylether-Lösung über Nacht auf -90 °C abkühlt wird. Die entstandenen Kristalle sind jedoch röntgenamorph, so dass die Molekülstruktur dieser Verbindung nicht ermittelt werden konnte. Die acidimetrische Titration ergibt einen THF-Gehalt von einem Molekül pro Magnesiumatom, was zu der empirischen Formel $\text{Mg}[\text{N}(\text{H})\text{Ph}]_2(\text{thf})$ führt. Damit könnte **32** wie das von *Mulvey* ^[212] untersuchte $[\text{Mg}\{\mu\text{-N}(\text{H})\text{Ph}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{thf})]_2$ aufgebaut sein. In dieser Verbindung verbrücken zwei Anilid-Gruppen die beiden Magnesiumatome miteinander, an die zusätzlich jeweils eine terminal gebundene Bis-(trimethylsilyl)-amid-Gruppe und ein THF-Molekül koordiniert sind.

Kristalle der Verbindung **33**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden erhalten, indem die nach der Synthese anfallende Reaktionslösung auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingengt und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert wird. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 37 dargestellt.

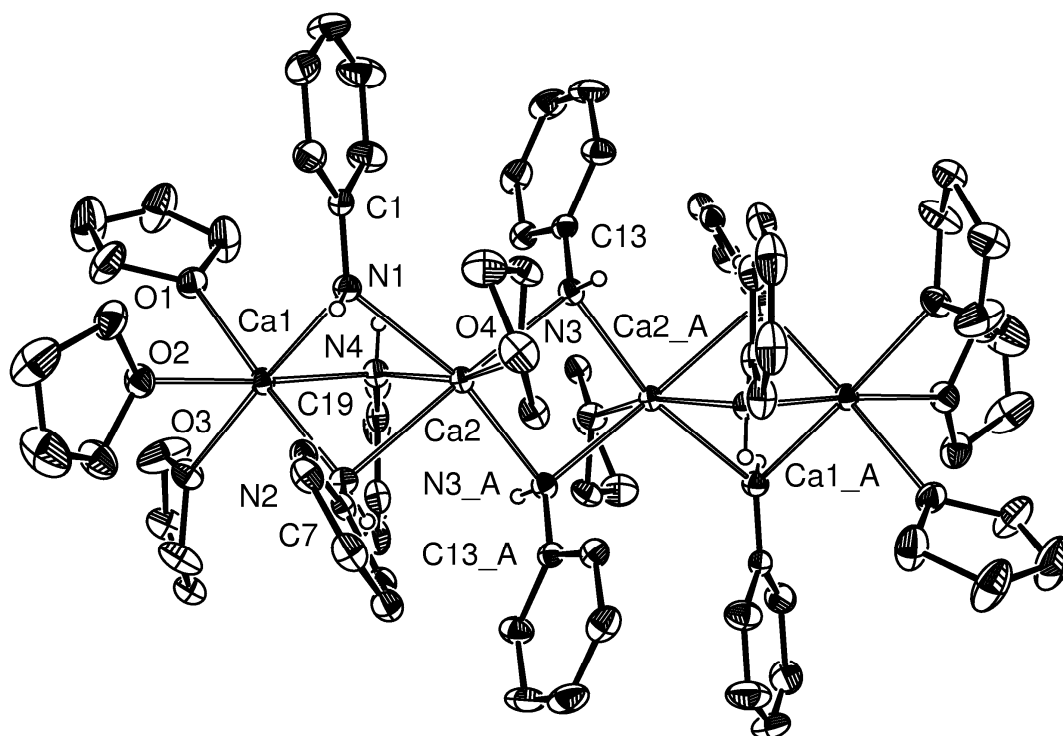


Abb. 37: Molekülstruktur von **33**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch das kristallografische Inversionszentrum ($1-x, -y, 2-z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Alle nicht an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1...Ca2 331,01(7); Ca2...Ca2_A 367,08(9); Ca1-N1 242,5(2); Ca1-N2 240,7(2); Ca1-N4 241,8(2); Ca2-N1 250,7(2); Ca2-N2 261,7(2); Ca2-N3 245,8(2); Ca2-N3_A 247,0(2); Ca2-N4 249,2(2); Ca1-O1 241,05(19); Ca1-O2 243,95(19); Ca1-O3 240,08(19); Ca2-O4 243,50(18); N1-C1 138,5(3); N2-C7 138,2(3); N3-C13 138,2(3); N4-C19 137,9(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca1-N1-Ca2 84,28(7); Ca1-N2-Ca2 82,33(6); Ca1-N4-Ca2 84,76(7); Ca2-N3-Ca2_A 96,30(8); N1-Ca1-N2 80,67(7); N1-Ca2-N3_A 119,60(6); N1-Ca1-N4 81,84(8); N2-Ca1-N4 85,29(7); N2-Ca2-N3 177,18(7); N3-Ca2-N3_A 83,71(8); N3-Ca2-N4 99,13(8); N1-Ca1-O1 97,90(7); N1-Ca1-O3 177,33(7); N2-Ca1-O1 176,79(7); N4-Ca1-O2 176,44(8); N1-Ca2-O4 84,03(7); N2-Ca2-O4 96,09(7); N3-Ca2-O4 85,92(7); N3_A-Ca2-O4 105,51(7); N4-Ca2-O4 162,82(7).

Im Vergleich zu **29** besteht **33** aus tetranuklearen, zentrosymmetrischen Molekülen mit einem zentralen, planaren Ca_2N_2 -Vierring. Die inneren Calciumatome sind mit den äußeren über drei Anilid-Gruppen verbrückt, woraus trigonale Ca_2N_3 -Bipyramiden resultieren, in denen die Calciumatome apikale Positionen einnehmen. Das ähnlich aufgebaute Ca_2C_3 -Strukturelement wurde bereits in **21** beobachtet. Alle Calciumatome befinden sich in verzerrt-oktaedrischen Koordinationssphären, die mit THF-Molekülen komplettiert sind. Die beiden Oktaeder um die Calciumatome Ca1 und Ca2 sind über die

Fläche miteinander verknüpft, die von den facial angeordneten Stickstoffatomen N1, N2 und N3 definiert wird, was zu einem kurzen Ca1...Ca2-Abstand von 331,01(7) pm führt. Da die Oktaeder um Ca2 und Ca2_A nur über die gemeinsame N3-N3_A-Kante miteinander verbunden sind, resultiert daraus der längere transannulare Ca2...Ca2_A-Kontakt mit 367,08(9) pm. Die Calcium-Stickstoff-Bindungen, die vom Calciumatom Ca1 ausgehen und in einem Bereich von 240,7(2) pm bis 242,5(2) pm liegen, sind kürzer als die von Ca2 ausgehenden zwischen 245,8(2) pm und 261,7(2) pm, da sich für die fünf an Ca2 gebundenen Anilid-Anionen eine stärkere intramolekulare elektrostatische Abstoßung als für die drei an Ca1 koordinierten ergibt. Im kristallinen Anilin ^[213] werden Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände von 138,6(6) pm und 139,8(6) pm beobachtet, in **33** beträgt die gemittelte Bindungslänge 138,2(3) pm. Die Phenylgruppen sind in der Lage, negative Ladungsdichte von den deprotonierten NH-Gruppen zu übernehmen und zu delokalisieren, wodurch die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen elektronenreicher und kürzer werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle der Verbindung **34** werden erhalten, wenn eine bei Raumtemperatur gesättigte THF-Lösung innerhalb von zwei Tagen auf 5 °C abgekühlt wird. Die zugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 38 dargestellt. Im oberen Teil ist die asymmetrische Einheit veranschaulicht, die aus drei Strontiumatomen besteht. Im unteren Teil ist ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur gezeigt.

Das Strontium-Derivat **34** kristallisiert als polymerer Strang, in dem die Strontiumatome einen gemittelten Abstand von 407,3(1) pm aufweisen und jeweils über zwei Anilid-Gruppen miteinander verbrückt sind. Daraus resultieren Strontium-Stickstoff-Bindungslängen, die in einem Bereich von 259,2(4) pm bis 268,8(4) pm liegen. Die verzerrte oktaedrische Umgebung jedes Strontiumatoms wird von vier Phenylamid-Gruppen und zwei THF-Molekülen gebildet, wobei letztere cisoid zueinander angeordnet sind. Da sich alle Anilid-Gruppen in verbrückenden Positionen befinden, ergeben sich kleine endocyclische N-Sr-N-Winkel, die zwischen 77,0(1) ° und 79,9(1) ° variieren und zu starken Verzerrungen der oktaedrischen Umgebungen der Metallzentren führen. Durch die unterschiedlich starken intramolekularen Abstoßungen zwischen den Anilid-Gruppen und den THF-Molekülen beobachtet man zwischen 259,6(3) pm und 270,9(3) pm variierende Strontium-Sauerstoff-Abstände.

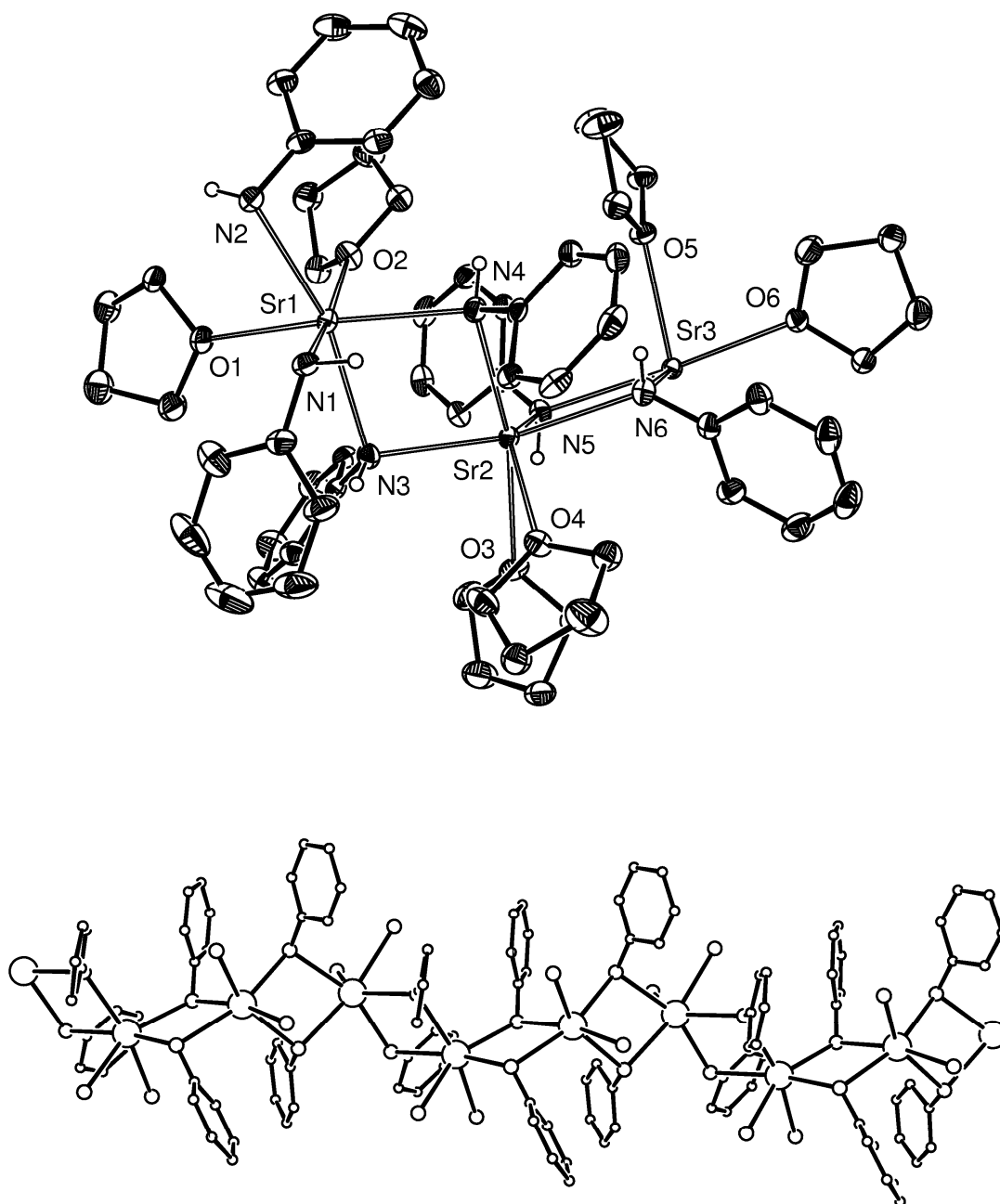


Abb. 38: Molekülstruktur von **34**. Oben: Gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Eine Methylengruppe der THF-Moleküle mit den Sauerstoffatomen O4 und O6 sind fehlgeordnet und wurden deshalb nicht anisotrop verfeinert. Atome, die durch die Spiegelebene (1-x, y, z) bzw. die Translation (1+x, y, z) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' bzw. 'B' gekennzeichnet. Alle Wasserstoffatome, die nicht an Stickstoff gebunden sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Unten: Ausschnitt aus der polymeren Struktur. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Von den THF-Molekülen sind nur die Sauerstoffatome gezeigt, auf die Darstellung aller Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sr1...Sr2 408,02(11); Sr1_A...Sr3 406,83(11); Sr2...Sr3 407,07(8); Sr1-N1 263,1(4); Sr1-N2 268,3(4); Sr1-N3 262,0(4); Sr1-N4 262,4(4); Sr2-N3 262,3(4); Sr2-N4 268,8(4); Sr2-N5 267,6(4);

Sr2-N6 259,3(4); Sr3-N1_B 259,2(4); Sr3-N2_B 263,1(4); Sr3-N5 264,3(4); Sr3-N6 267,3(4); Sr1-O1 259,6(3); Sr1-O2 262,7(3); Sr2-O3 270,9(3); Sr2-O4 262,6(3); Sr3-O5 265,2(3); Sr3-O6 260,3(3); N1-C1 137,8(6); N2-C7 136,9(6); N3-C13 137,1(6); N4-C19 137,8(5); N5-C25 137,6(6); N6-C31 138,0(6).
 Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Sr1-N1-Sr3_A 102,32(12); Sr1-N2-Sr3_A 99,90(12); Sr1-N3-Sr2 102,20(13); Sr1-N4-Sr2 100,36(12); Sr2-N5-Sr3 99,87(12); Sr2-N6-Sr3 101,24(13); N1-Sr1-N2 77,85(11); N1-Sr1-N3 91,80(12); N1-Sr1-N4 98,74(12); N2-Sr1-N3 164,09(12); N2-Sr1-N4 115,05(12); N3-Sr1-N4 78,16(12); N3-Sr2-N4 76,99(11); N3-Sr2-N5 118,25(13); N3-Sr2-N6 157,31(13); N4-Sr2-N5 111,49(12); N4-Sr2-N6 83,71(13); N5-Sr2-N6 79,85(12); N1_A-Sr3-N2_A 79,48(11); N1_B-Sr3-N5 103,76(12); N2_B-Sr3-N5 98,75(12); N5-Sr3-N6 79,03(12); N1_B-Sr3-N6 113,73(12); N2_B-Sr3-N6 166,79(12); O1-Sr1-O2 77,44(10); O3-Sr2-O4 69,95(10); O5-Sr3-O6 78,43(10).

Kristalle von **35**, die für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet sind, werden erhalten, indem die THF-Lösung nach der Synthese über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt wird. Die daraus resultierende Molekülstruktur ist in Abbildung 39 gezeigt. Im oberen Teil ist die asymmetrische Einheit dargestellt, die aus zwei Bariumatomen besteht. Im unteren Teil ist ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur zu sehen.

Die Struktur von **35** ist der von **34** ähnlich. Jeweils zwei Anilid-Gruppen verbrücken die Bariumatome miteinander, so dass sich Barium-Barium-Kontakte von 412,31(5) pm und 444,57(7) pm sowie Barium-Stickstoff-Abstände ergeben, die zwischen 276,0(5) pm und 282,6(5) pm variieren. Jedoch muss diese Verbindung korrekterweise als $\{[\text{Ba}\{\mu\text{-N(H)Ph}\}_2(\text{thf})_2][\text{Ba}\{\mu\text{-N(H)Ph}\}_2(\text{thf})]\}_\infty$ beschrieben werden, da die Hälfte der Zentralatome zwei koordinierte THF-Moleküle besitzt, während die andere Hälfte nur ein THF-Molekül bindet. Diese Koordinationslücke wird durch eine π -Aromaten-Wechselwirkung zwischen dem Bariumatom und einer Phenylgruppe geschlossen. Dabei ist der Kontakt zwischen dem Bariumatom und dem *p*-Kohlenstoffatom mit 325,1(8) pm am geringsten, er steigt in Richtung zum *i*-Kohlenstoffatom an und erreicht den Wert von 351,4(8) pm. Zählt man diese π -Wechselwirkung als einen Liganden, so ergeben sich für beide Bariumatome verzerrte oktaedrische Umgebungen, die aus vier Anilid-Gruppen und zwei zueinander *cis*-ständigen neutralen Koliganden bestehen. In der Verbindung $[\text{Ba}(\text{Odpp})_2]_2$ ^[214] wurden ebenfalls Wechselwirkungen zwischen Bariumatomen und Phenylgruppen gefunden, wobei sich die ergebenden Barium-Kohlenstoff-Abstände zwischen 320,4(3) pm und 343,9(4) pm bewegen.

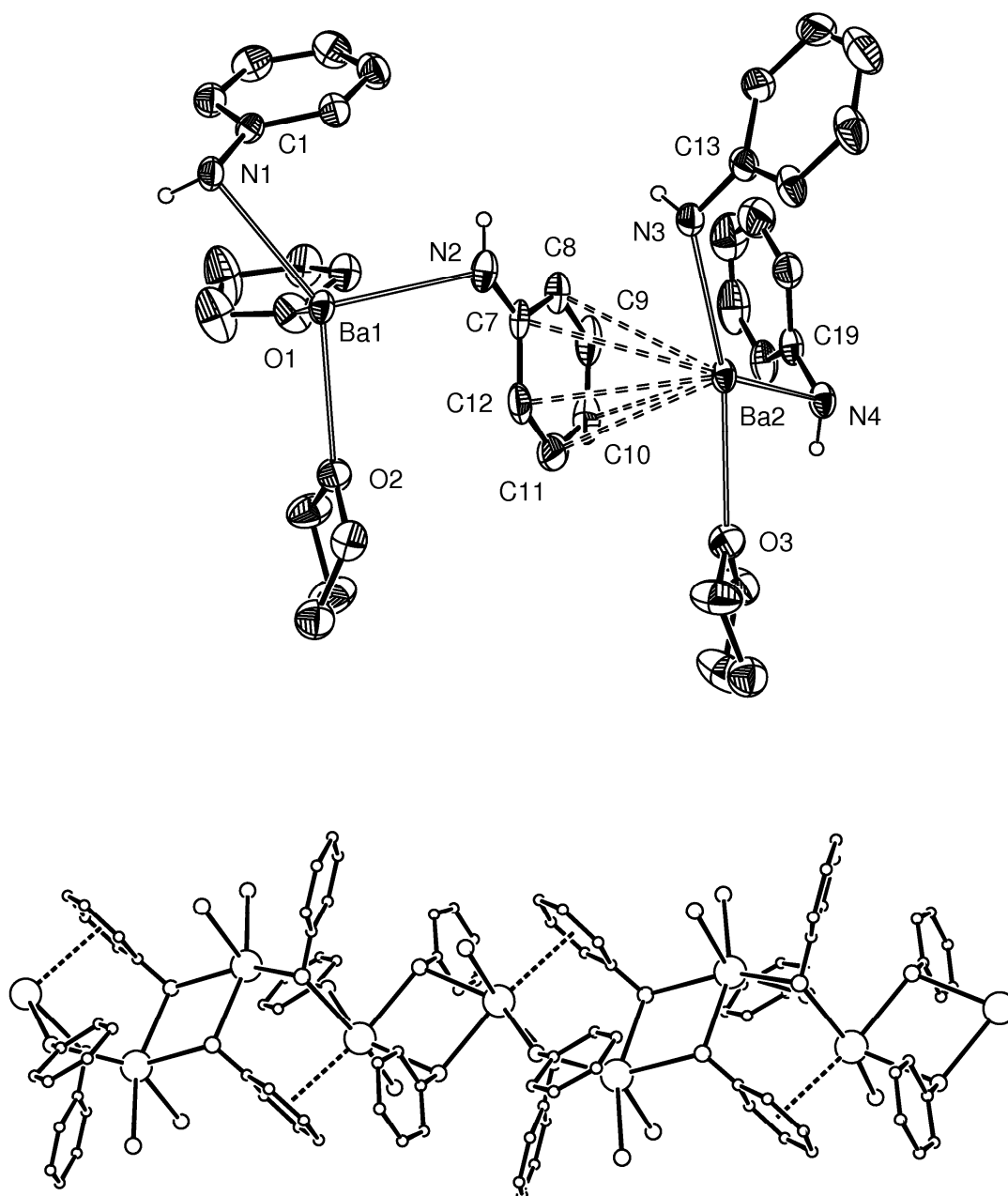


Abb. 39: Molekülstruktur von **35**. Oben: Dargestellt ist die asymmetrische Einheit. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Eine Methylengruppe der THF-Moleküle mit den Sauerstoffatomen O2 und O3 sind fehlgeordnet und wurde deshalb nicht anisotrop verfeinert. Atome, die durch die beiden kristallografischen Inversionszentren $(-x, -y, 1-z)$ bzw. $(-x, 1-y, 1-z)$ erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' bzw. 'B' gekennzeichnet. Kokristallisiertes THF und die nicht an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. Unten: Ausschnitt aus der polymeren Struktur. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Von den THF-Molekülen sind nur die Sauerstoffatome abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba1...Ba1_A 444,57(7); Ba1...Ba2_A 412,31(5); Ba1-N1 276,8(5); Ba1-N2 281,6(5); Ba1-N2_A 282,6(5); Ba1-N3_A 280,4(5); Ba2-N1_A 279,1(5); Ba2-N3 279,3(6); Ba2-N4 277,7(5); Ba2-N4_B 276,0(5); Ba2-C7 351,4(8);

Ba2-C8 340,6(7); Ba2-C9 330,2(8); Ba2-C10 325,1(8); Ba2-C11 329,3(7); Ba2-C12 340,4(6); Ba1-O1 278,5(5); Ba1-O2 275,0(5); Ba2-O3 275,8(5); N1-C1 137,3(8); N2-C7 134,5(8); N3-C13 136,7(9); N4-C19 134,9(9); Ba1...C1 326,7(6); Ba1...C13_A 336,2(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ba1-N1-Ba2_A 95,75(17); Ba1-N2-Ba1_A 103,99(17); Ba1_A-N3-Ba2 94,89(17); Ba2-N4-Ba2_A 103,73(18); N1-Ba1-N2 116,21(17); N1-Ba1-N2_A 106,98(17); N1-Ba1-N3 77,74(16); N2-Ba1-N2_A 76,01(17); N2-Ba1-N3_A 151,18(16); N2_A-Ba1-N3_A 75,72(15); N1_A-Ba2-N3 77,55(16); N1_A-Ba2-N4 144,84(16); N1_A-Ba2-N4_B 77,56(15); N3-Ba2-N4 122,33(17); N3-Ba2-N4_B 84,42(16); N4-Ba2-N4_B 76,27(18); O1-Ba1-O2 80,88(16).

Zusammenfassend kann Folgendes festgestellt werden. Mit Blick auf theoretische Rechnungen zu den Hydriden^[201, 215], Halogeniden^[202, 216, 217], Hydroxiden, Amiden und Methaniden^[202] der Erdalkalimetalle sollte man mit ansteigendem Radius einen wachsenden Einfluss der Beteiligung von Metall-d-Atomorbitalen an den Molekülstrukturen erwarten. Jedoch führt die zunehmende Elektronegativitätsdifferenz zwischen Stickstoff und dem Erdalkalimetall zu einer ionischeren Bindungssituation gerade für die schweren Homologen, was die Bedeutung kovalenter Bindungsanteile reduziert. In der Tat scheinen **34** und **35** besser mit dem VSEPR-Modell^[218] übereinzustimmen als Verbindung **33**. Auf der anderen Seite bevorzugen die großen Kationen gemäß des *Pearson*-Konzepts^[219, 220, 221] die Koordination an weiche Basen, was sich bei **35** an kurzen Metall-Kohlenstoff-Kontakten zu der Phenylgruppe zeigt, die bei **33** nicht beobachtet werden konnten. In **35** sind diese Wechselwirkungen so stark, dass das weiche π -System einer Phenylgruppe zur Verdrängung eines THF-Moleküls führt.

Kristalle von **36**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb eines Tages erhalten. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 40 gezeigt.

In **36** ist das Calciumatom in einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationssphäre gelegen, die von zwei *N*-Methylphenylamid-Gruppen und vier THF-Molekülen gebildet wird. Der Ersatz des Protons der Anilid-Gruppe durch eine Methylgruppe führt dazu, dass dieses Anion seine verbrückenden Eigenschaften verliert und **36** mononuklear vorliegt. Sowohl die Calcium-Stickstoff-Bindungslängen mit 240,2(2) pm und 242,7(2) pm als auch die Calcium-Sauerstoff-Abstände zwischen 238,25(17) pm und 242,91(18) pm liegen sehr nahe bei den in **33** gefundenen Werten. Am auffälligsten ist die nahezu lineare Anordnung des N1-Ca-N2-Fragments, das einen Winkel von $179,84(8)^{\circ}$ einschließt. Dieses ist bei allen bisher bekannten Erdalkalimetall-bis-(amiden) im Einklang mit theoretischen Vorhersagen^[202] stets gewinkelt gebaut. Der C1-N1-N2-C8-Torsionswinkel beträgt $74,1^{\circ}$

und gewährleistet eine sterisch bessere Orientierung der *N*-Methylanilid-Gruppen am $\text{Ca}(\text{thf})_4$ -Fragment. Die Stickstoffatome sind planar umgeben und die besonders kurzen N1-C1- und N2-C8-Bindungsabstände mit 135,7(3) pm und 136,3(3) pm sprechen für eine Delokalisierung der negativen Ladung vom $p_z(\text{N})$ -Elektronenpaar in die Phenylgruppen, womit sich für diese Bindungen ein partieller Mehrfachbindungscharakter ergibt.

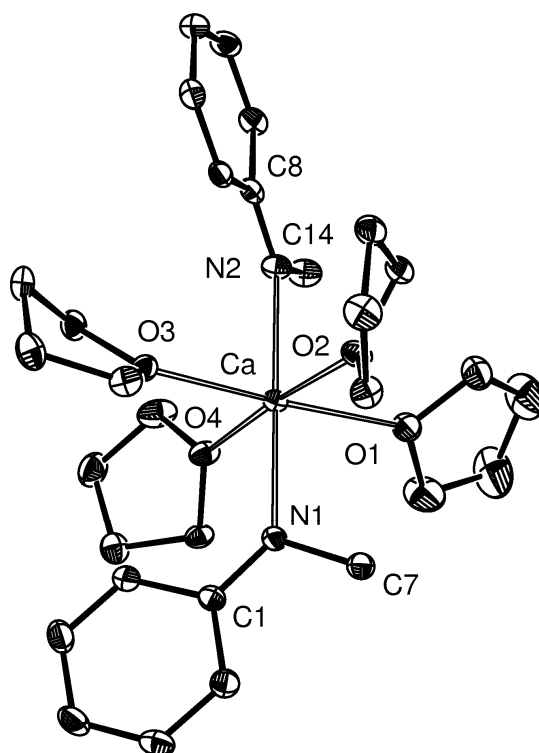


Abb. 40: Molekülstruktur von **36**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-N1 240,2(2); Ca-N2 242,7(2); Ca-O1 241,80(18); Ca-O2 242,91(18); Ca-O3 238,25(17); Ca-O4 239,85(18); N1-C1 136,3(3); N1-C7 145,5(3); N2-C8 135,7(3); N2-C14 146,0(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: N1-Ca-N2 179,84(8); Ca-N1-C1 134,35(16); Ca-N1-C7 111,49(16); Ca-N2-C8 132,83(16); Ca-N2-C14 112,81(17); N1-Ca-O1 91,73(7); N1-Ca-O2 85,62(7); N1-Ca-O3 89,39(7); N1-Ca-O4 90,61(7); O1-Ca-O2 86,62(6); O1-Ca-O3 176,62(7); O1-Ca-O4 91,73(7); C1-N1-C7 114,2(2); C8-N2-C14 114,3(2).

Die Molekülstruktur von **37** ist in Abbildung 41 dargestellt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Abkühlen einer bei 50 °C gesättigten THF-Lösung auf Raumtemperatur während einer Nacht.

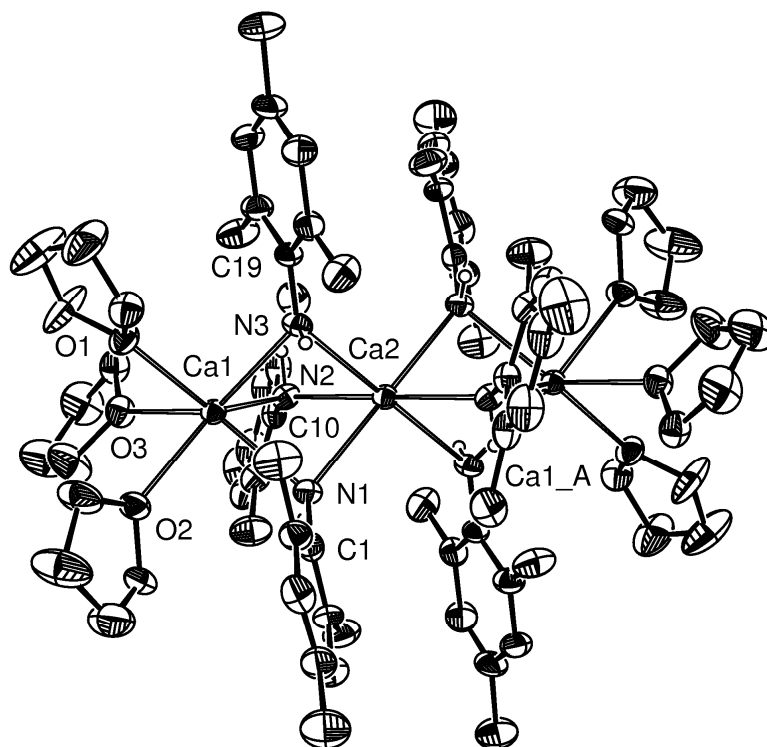


Abb. 41: Molekülstruktur von **37**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch das kristallografische Inversionszentrum ($1-x, -y, -z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle außer die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1...Ca2 340,54(13); Ca1-N1 246,8(5); Ca1-N2 254,1(6); Ca1-N3 248,7(5); Ca2-N1 261,0(6); Ca2-N2 252,8(5); Ca2-N3 258,0(5); Ca1-O1 251,3(4); Ca1-O2 255,3(5); Ca1-O3 247,6(4); N1-C1 140,6(9); N2-C10 140,1(7); N3-C19 140,8(7). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca1-N1-Ca2 84,20(16); Ca1-N2-Ca2 84,42(14); Ca1-N3-Ca2 84,43(14); N1-Ca1-N2 81,08(17); N1-Ca1-N3 82,15(17); N2-Ca1-N3 80,52(17); N1-Ca2-N1_A 180,0; N1-Ca2-N2 78,62(17); N1-Ca2-N3 77,72(17); N1A-Ca2-N2 101,38(17); N1_A-Ca2-N3 102,28(18); N2-Ca2-N3 79,02(16); N1-Ca1-O2 83,79(18); N2-Ca1-O3 83,92(17); N3-Ca1-O1 83,80(17); O1-Ca1-O2 78,59(18); O1-Ca1-O3 79,52(16); O2-Ca1-O3 79,60(18).

Das zentrosymmetrische Molekül von **37** ist trinuklear aufgebaut, wobei das mittlere Calciumatom Ca2 auf einem Inversionszentrum liegt. Ähnlichkeiten sind mit der Struktur von **33** erkennbar, da das mittlere Calciumatom mit den äußeren jeweils über drei 2,4,6-Trimethylphenylamid-Gruppen verbrückt ist und ein Calcium-Calcium-Kontakt von 340,54(13) pm realisiert wird. Es ergeben sich für das Calciumatom Ca1 Calcium-Stickstoff-Abstände in einem Bereich von 246,8(5) pm bis 254,1(6) pm, die von Ca2 ausgehenden sind länger und liegen zwischen 252,8(5) pm und 261,0(6) pm. Zur koordinativen Absättigung binden an die äußeren Calciumatome jeweils drei Moleküle

THF. Damit ergeben sich für alle Calciumatome Koordinationszahlen von sechs, wobei Ca2 verzerrt oktaedrisch von sechs 2,4,6-Trimethylphenylamid-Gruppen umgeben ist, während die verzerrte trigonal-prismatische Umgebung von Ca1 und Ca1_A von drei 2,4,6-Trimethylphenylamid-Gruppen und drei THF-Molekülen gebildet wird. Gegenüber **33** sind deutlich längere Calcium-Sauerstoff-Bindungen in einem Bereich von 247,6(4) pm bis 255,3(5) pm und längere Stickstoff-Kohlenstoff-Abstände zu beobachten, wofür bei letzteren eine geringere Rückgabe von negativer Ladungsdichte in die 2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppen verantwortlich gemacht werden kann.

Kristalle von **38**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch Kühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung innerhalb von zwei Tagen auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 42 zu sehen.

Bei **38** handelt es sich um ein dinukleares Molekül, bei dem man wieder Analogien zu **33** und **37**, aber auch zu der Arylcalcium-Verbindung **21** erkennen kann. Die beiden Calciumatome werden durch drei 2,6-Difluorphenylamid-Gruppen miteinander verbrückt, was zu einem kurzen Ca1...Ca2-Kontakt mit 332,56(8) pm führt. An das Calciumatom Ca1 sind noch drei THF-Moleküle gebunden, wodurch es sich in einer verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre befindet. Ähnlich wie das Iodatom in **21** ist zum Ladungsausgleich an das Calciumatom Ca2 ein 2,6-Difluorphenylamid-Anion terminal gebunden, das an kein weiteres Calciumatom koordiniert ist. Folglich sind die von Ca1 ausgehenden Calcium-Stickstoff-Bindungen von 241,0(2) pm bis 244,3(2) pm kürzer als die von Ca2 ausgehenden, die in einem Bereich von 249,1(2) pm bis 254,9(2) pm liegen. Der Ca2-N4-Abstand zur terminal gebundenen 2,6-Difluorphenylamid-Gruppe ist mit 235,6(3) pm besonders kurz. Die freien Koordinationsstellen am Calciumatom Ca2 werden von zwei THF-Molekülen besetzt, so dass auch dieses in einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationssphäre liegt. Wechselwirkungen zwischen den Calciumatomen und den *o*-Fluoratomen der Phenylgruppen lassen sich nicht beobachten, die Fluor-Kohlenstoff-Abstände F1-C2 und F2-C6 sind mit 136,7(4) pm identisch.

Die trigonale Ca₂E₃-Bipyramide mit drei basalen Nichtmetallatomen E ist ein häufiges Strukturelement innerhalb der Calciumchemie. Neben den hier besprochenen Verbindungen wurde sie bereits mehrfach bei den Alkoholaten des Calciums ^[172, 222, 223] beobachtet, womit das Calcium die Bildung von eindimensionalen polymeren Strukturen umgeht.

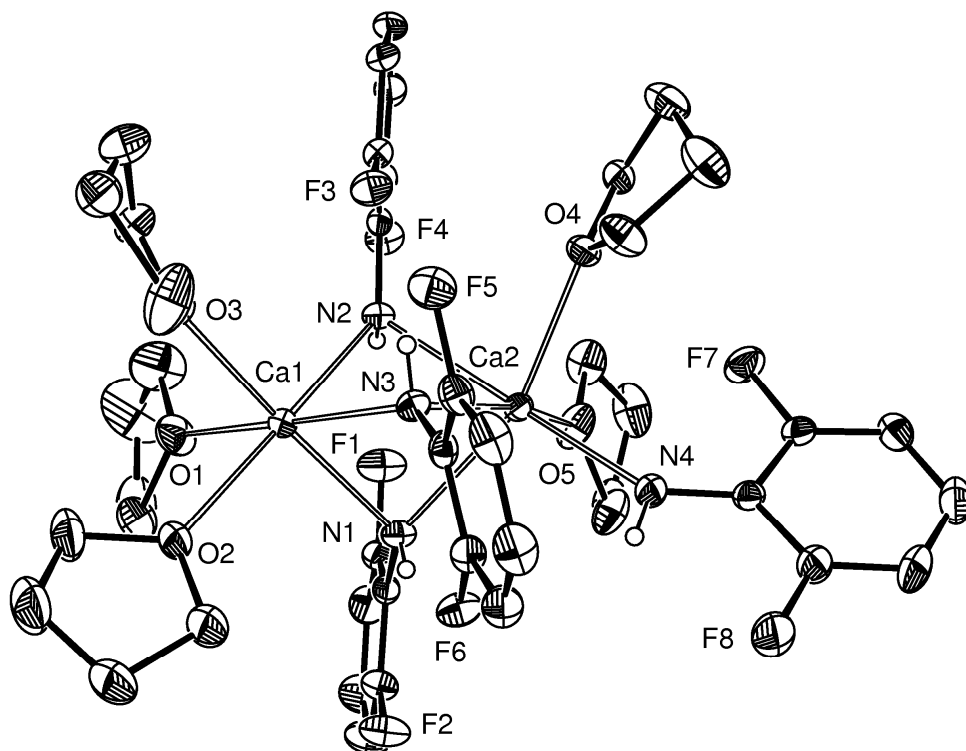


Abb. 42: Molekülstruktur von **38**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Eine Methylengruppe des THF-Moleküls mit dem Sauerstoffatom O3 ist fehlgeordnet und wurde nicht anisotrop verfeinert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kokristallisiertes THF und alle außer die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca1···Ca2 332,56(8); Ca1-N1 243,6(2); Ca1-N2 241,0(2); Ca1-N3 244,3(2); Ca2-N1 252,6(3); Ca2-N2 254,9(2); Ca2-N3 249,1(2); Ca2-N4 235,6(3); Ca1-O1 239,9(2); Ca1-O2 240,0(2); Ca1-O3 237,4(2); Ca2-O4 241,7(2); Ca2-O5 237,4(2); N1-C1 136,4(4); N2-C7 136,9(3); N3-C13 137,7(4); N4-C19 135,2(4); F1-C2 136,7(4); F2-C6 136,7(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ca1-N1-Ca2 84,16(8); Ca1-N2-Ca2 84,17(7); Ca1-N3-Ca2 84,74(7); N1-Ca1-N2 81,44(9); N1-Ca1-N3 79,65(9); N2-Ca1-N3 83,70(8); N1-Ca2-N2 77,07(8); N1-Ca2-N3 77,05(8); N1-Ca2-N4 104,42(9); N2-Ca2-N3 79,96(8); N2-Ca2-N4 174,62(9); N3-Ca2-N4 95,27(9); N1-Ca1-O1 97,06(9); N1-Ca1-O2 97,76(9); N1-Ca1-O3 172,10(9); N4-Ca2-O4 92,77(8); N4-Ca2-O5 93,40(9).

Zur Röntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle der Verbindung **39** erhält man durch Einengen der THF-Lösung nach der Synthese auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und Aufbewahren bei Raumtemperatur über Nacht. In Abbildung 43 ist die erhaltene Molekülstruktur abgebildet.

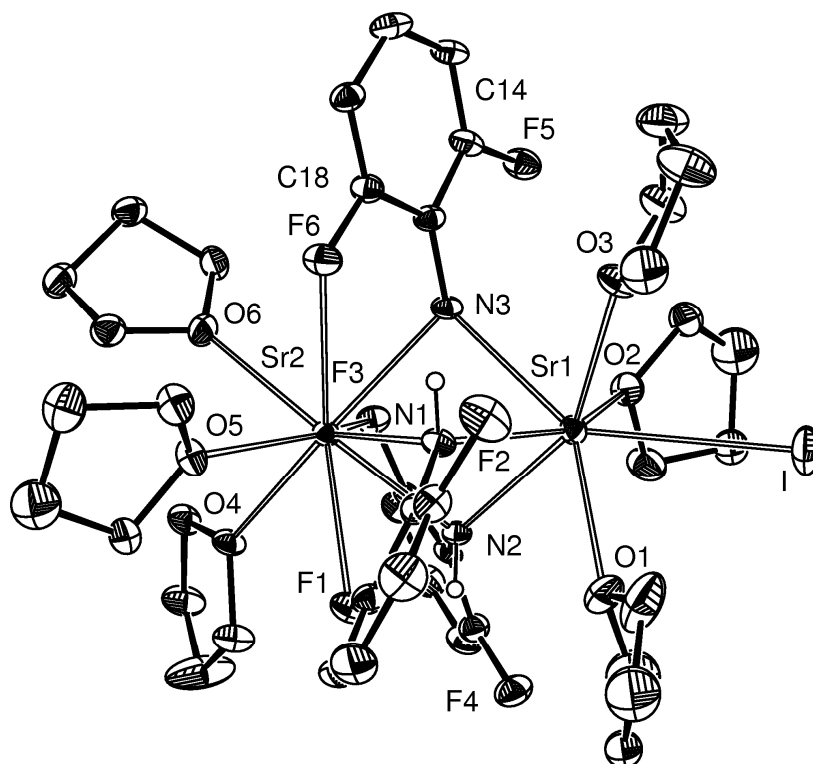


Abb. 43: Molekülstruktur von **39**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Eine Methylengruppe der THF-Moleküle mit den Sauerstoffatomen O1, O3 und O5 sind fehlgeordnet und wurden deshalb nicht anisotrop verfeinert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind kokristallisiertes THF und alle außer die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sr1···Sr2 359,36(9); Sr1-I 334,13(9); Sr1-N1 261,9(6); Sr1-N2 264,8(5); Sr1-N3 272,2(5); Sr2-N1 263,7(5); Sr2-N2 263,4(5); Sr2-N3 262,4(5); Sr1-O1 259,7(5); Sr1-O2 265,6(5); Sr1-O3 258,1(5); Sr2-O4 258,9(4); Sr2-O5 261,5(5); Sr2-O6 257,1(4); Sr2-F1 284,5(4); Sr2-F3 284,1(4); Sr2-F6 282,5(4); N1-C1 135,6(8); N2-C7 136,3(8); N3-C13 136,5(8); F1-C2 138,3(7); F2-C6 136,6(8); F3-C8 137,6(7); F4-C12 136,2(8); F5-C14 137,5(9); F6-C18 137,1(8). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Sr1-N1-Sr2 86,27(16); Sr1-N2-Sr2 85,73(15); Sr1-N3-Sr2 84,45(15); N1-Sr1-N2 80,61(17); N1-Sr1-N3 76,95(17); N2-Sr1-N3 77,65(15); N1-Sr2-N2 80,54(17); N1-Sr2-N3 78,37(16); N2-Sr2-N3 79,66(17); N1-Sr1-I 131,38(12); N2-Sr1-I 128,83(12); N3-Sr1-I 139,10(12); N1-Sr1-O1 76,55(19); N1-Sr1-O2 151,48(16); N1-Sr1-O3 80,76(17); O1-Sr1-O2 123,20(19); O1-Sr1-O3 116,27(17); O2-Sr1-O3 104,01(16); Sr2-Sr1-I 174,07(2).

Die Molekülstruktur von **39** ist der von **38** sehr ähnlich. Wiederum liegt ein dinukleares Molekül vor, dessen Strontiumatome durch drei 2,6-Difluorphenylamid-Gruppen miteinander verbrückt sind. Daraus folgen ein kurzer Sr1···Sr2-Kontakt, der mit 359,36(9) pm zu beziffern ist, und Strontium-Stickstoff-Abstände, die sich zwischen 261,9(6) pm und 272,2(5) pm bewegen. Das Strontiumatom Sr2 bindet zusätzlich noch

drei THF-Moleküle und wechselwirkt mit jeweils einem Fluoratom der verbrückenden 2,6-Difluorphenylamid-Gruppen, womit ihm die Koordinationszahl neun zukommt. Als Koordinationspolyeder ergibt sich ein verzerrtes trigonales Prisma, über dessen N_2O_2 -Flächen sich die Fluoratome befinden. Um das Elektroneutralitätsprinzip eines Moleküls zu gewährleisten, ist an das Strontiumatom Sr1 noch ein Iodatom terminal gebunden, die zugehörige Bindungslänge beträgt 334,13(9) pm. Drei weitere THF-Moleküle führen zur Koordinationszahl sieben, wobei das zu Grunde liegende Koordinationspolyeder ein verzerrtes, stark gestauchtes Oktaeder ist, in dem das Iodatom über der O1-O2-O3-Fläche liegt. Im Unterschied zu Verbindung **38** sind die drei 2,6-Difluorphenylamid-Gruppen mit jeweils einem Fluoratom dem Strontiumatom Sr2 zugewandt und es resultieren Strontium-Fluor-Kontakte, die zwischen 282,5(4) pm und 284,5(4) pm liegen. Ebenfalls können unterschiedlich lange Fluor-Kohlenstoff-Bindungen F2-C6 mit 136,6(8) pm und F1-C2 mit 138,3(7) pm beobachtet werden, worauf bei Verbindung **40** näher eingegangen wird.

Farblose Kristalle der Verbindung **40**, die für röntgenstrukturanalytische Studien geeignet sind, werden durch Abkühlen einer bei 50 °C gesättigten THF-Lösung auf Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen erhalten. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 44 dargestellt. Im oberen Teil ist die asymmetrische Einheit, im unteren Teil ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur zu sehen.

40 besteht im kristallinen Zustand aus polymeren Strängen, in denen die Bariumatome mit jeweils zwei 2,6-Difluorphenylamid-Gruppen verbrückt sind. Daraus ergeben sich einerseits Barium-Barium-Abstände, die 440,05(4) pm und 445,80(4) pm betragen und andererseits Barium-Stickstoff-Bindungen, deren Längen zwischen 281,9(4) pm und 288,5(3) pm variieren. Weiterhin binden an jedes Bariumatom zwei THF-Liganden, die sich in *cis*-Anordnung zueinander befinden. Zwei weitere Koordinationsstellen werden durch kurze Kontakte zu zwei Fluoratomen besetzt, wobei jede 2,6-Difluorphenylamid-Gruppe ein Fluoratom zur Verfügung stellt. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Chelat-Fünfringen, in denen die Barium-Fluor-Kontakte 287,1(2) pm beziehungsweise 290,1(3) pm betragen. Somit besitzen die Bariumatome die Koordinationszahl acht und sind in einer verzerrten antikubischen Koordinationssphäre gelegen. Durch die Koordination der Fluoratome an das Zentralatom ergeben sich längere Fluor-Kohlenstoff-Abstände für die koordinierten Fluoratome mit 138,0(5) pm und 138,6(5) pm und kürzere für die nicht koordinierten mit 136,5(6) pm und 136,9(5) pm. Die räumliche Nähe des

Bariumkations reduziert die Elektronendichte der beteiligten Fluor-Kohlenstoff-Bindung, was zu deren Verlängerung führt.

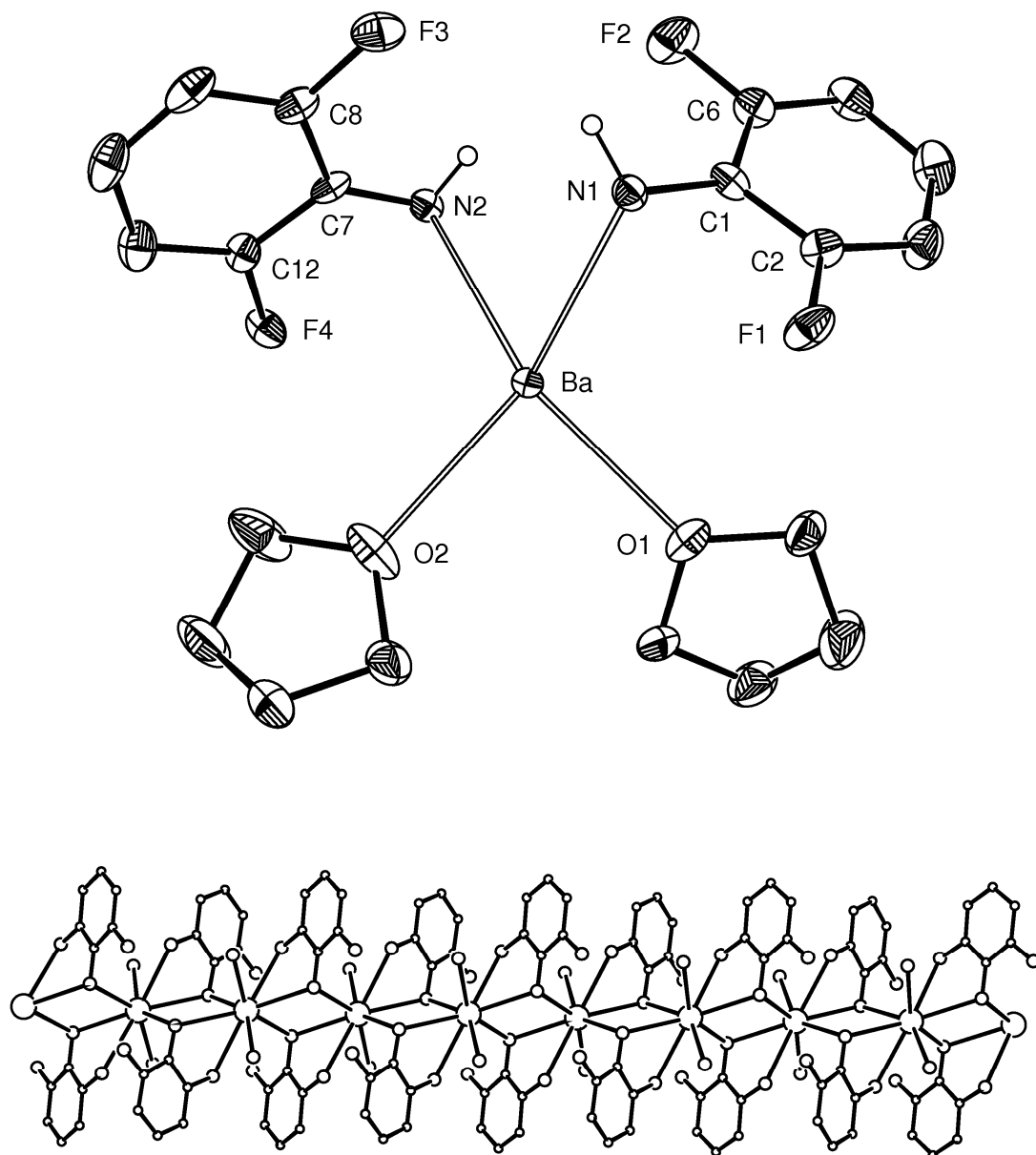


Abb. 44: Molekülstruktur von **40**. Oben: Abgebildet ist die asymmetrische Einheit. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die beiden kristallografischen Inversionszentren $(-x, 1-y, 1-z)$ bzw. $(1-x, 1-y, 1-z)$ erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' bzw. 'B' gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle außer die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome nicht gezeigt. Unten: Ausschnitt aus der polymeren Struktur. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Von den THF-Molekülen sind nur die Sauerstoffatome abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba \cdots Ba_A 440,05(4); Ba \cdots Ba_B 445,80(4); Ba-N1 286,1(4); Ba-N1_A 281,9(4); Ba-N2 288,5(3); Ba-N2_B 282,4(4); Ba-F1_A 290,1(3); Ba-F4_B 287,1(2); Ba-O1 278,7(3); Ba-O2 279,0(3); N1-C1 136,9(5);

N2-C7 133,8(5); F1-C2 138,0(5); F2-C6 136,9(5); F3-C8 136,5(6); F4-C12 138,6(5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ba-N1-Ba_A 101,56(11); Ba-N2-Ba_B 102,69(11); N1-Ba-N1_A 78,44(11); N1-Ba-N2 76,88(10); N1-Ba-N2_B 133,26(10); N1_A-Ba-N2 132,01(10); N1_A-Ba-N2_B 145,20(10); N2-Ba-N2_B 77,31(11); N1-Ba-F1_A 77,02(9); N1-Ba-F4_B 80,15(9); N1_A-Ba-F1_A 56,34(9); N1_A-Ba-F4_B 136,10(8); N2-Ba-F1_A 78,25(9); N2-Ba-F4_B 78,19(9); N2_B-Ba-F1_A 133,46(9); N2_B-Ba-F4_B 56,77(9); F1_A-Ba-F4_B 150,25(8); N1-Ba-O1 106,70(10); N1-Ba-O2 146,16(11); N2-Ba-O1 145,27(10); N2-Ba-O2 107,75(12); O1-Ba-O2 88,48(12).

3.4. NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-amide

Verbindung	δ_{NH}	$\delta_{o\text{-H}}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	$\delta_{m\text{-H}}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	$\delta_{p\text{-H}}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	zusätzliche Angaben	Literatur
22	-	6,85-6,87 (-) ^a	6,85-6,87 (-) ^a	6,12-6,18 (-)	-	[224]
23	-	6,85-6,90 (-) ^a	6,85-6,90 (-) ^a	6,14-6,18 (-)	-	[225]
24	3,16	6,56 (8,0)	6,03 (7,6)	5,56 (6,8)	-	[226]
27	2,93	-	6,36 (7,8)	5,33 (7,8)	$^3J_{\text{F,H}}$ (11,0); $^4J_{\text{F,H}}$ (5,8)	[226]
HNPh ₂	5,68	7,08 (7,8)	7,26 (7,6)	6,92 (7,4)	-	[197]
28	-	6,79 (8,4)	6,93 (7,8)	6,45 (7,0)	-	[206]
29	-	6,73 (7,6)	6,89 (7,2)	6,33 (7,2)	-	[206]
30	-	6,83 (8,0)	6,96 (7,2)	6,33 (6,8)	-	[206]
31	-	6,83 (7,6)	6,97 (8,0)	6,32 (7,1)	-	[206]
H ₂ NPh	4,32	6,65 (-)	7,10 (-)	6,63 (-)	-	[211]
32	2,17	5,92(-)	6,75 (-)	6,41 (-)	-	[227]
33	3,02	6,25 (-)	6,69 (-)	6,02 (-)	-	[227]
34	3,19	6,21 (8,0)	6,73 (7,2)	6,01 (7,2)	-	[227]
35	4,13	6,43 (-)	6,88 (-)	6,27 (-)	-	[227]
36	-	6,10 (8,0)	6,73 (7,2)	5,84 (7,0)	2,70 {N-CH ₃ }	[226]
37	3,17	-	6,48 (-)	-	2,06 {o-CH ₃ }; 2,06 {p-CH ₃ } ^a	[226]
H ₂ NC ₆ H ₃ F ₂	4,61	-	6,77 (7,2)	6,49 (8,4)	$^3J_{\text{F,H}}$ (15,2); $^4J_{\text{F,H}}$ (6,0)	[226]
38	3,49	-	6,50 (-)	5,79 (-)	$^3J_{\text{F,H}}$ (9,2); $^4J_{\text{F,H}}$ (6,0)	[226]
39	3,32	-	6,45 (8,0)	5,69 (8,0)	$^3J_{\text{F,H}}$ (10,6); $^4J_{\text{F,H}}$ (6,2)	[226]
40	3,57	-	6,53 (8,0)	5,75 (8,0)	$^3J_{\text{F,H}}$ (10,6); $^4J_{\text{F,H}}$ (6,2)	[226]

Tab. 12: ¹H-NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-amide. Alle Verbindungen wurden in [D₈]THF gelöst und bei 25 °C bei 200 MHz oder 400 MHz vermessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in () und in Hz, zugeordnete Fragmente in { } angegeben. ^a Auf Grund von Signalüberlappungen konnten die exakten Signallagen nicht eindeutig bestimmt werden.

Verbindung	δ_{i-C}	δ_{o-C}	δ_{m-C}	δ_{p-C}	zusätzliche Angaben	Literatur
22	158,5	118,0	129,7	112,1	-	[224]
23	158,3	118,0	129,7	112,3	-	[225]
24	166,5	114,8	130,0	104,3	-	[226]
27	145,0 $^2J_{F,C}$ (18,1)	155,2 $^1J_{F,C}$ (226,5); $^3J_{F,C}$ (14,9)	109,9 $^2J_{F,C}$ (10,3)	97,4 $^3J_{F,C}$ (9,7)	$\delta^{19}F$: -143,6	[226]
HNPh ₂	143,0	117,7	129,3	120,9	-	[197]
28	157,0	121,4	129,6	117,0	-	[206]
29	157,7	119,6	129,8	115,3	-	[206]
30	158,0	119,1	129,8	114,4	-	[206]
31	156,8	118,3	130,0	114,2	-	[206]
H ₂ NPh	149,2	115,1	129,6	117,4	-	[211]
32	156,3	119,2	129,6	116,1	-	[227]
33	162,2	117,3	129,1	110,6	-	[227]
34	161,7	116,3	129,8	110,3	-	[227]
35	^a	^a	^a	^a	-	[227]
36	162,1	112,1	129,0	107,8	36,4 { <i>N</i> -CH ₃ }	[226]
37	155,9	120,7	129,2	117,9	20,6 { <i>p</i> -CH ₃ }; 26,3 { <i>o</i> -CH ₃ }	[226]
H ₂ NC ₆ H ₃ F ₂	126,5 $^2J_{F,C}$ (16,3)	152,9 $^1J_{F,C}$ (238,9); $^3J_{F,C}$ (8,5)	111,3 $^2J_{F,C}$ (7,2)	115,4 $^3J_{F,C}$ (9,0)	$\delta^{19}F$: -136,7	[226]
38	140,2 (-)	155,1 $^1J_{F,C}$ (229,2); $^3J_{F,C}$ (12,3)	110,3 $^2J_{F,C}$ (11,5)	104,6 (-)	$\delta^{19}F$: -137,8	[226]
39	137,9 $^2J_{F,C}$ (18,3)	152,2 $^1J_{F,C}$ (228,1); $^3J_{F,C}$ (12,9)	107,1 $^2J_{F,C}$ (11,3)	100,6 (-)	$\delta^{19}F$: -137,8	[226]
40	140,4 $^2J_{F,C}$ (17,4)	155,2 $^1J_{F,C}$ (229,1); $^3J_{F,C}$ (13,2)	110,4 $^2J_{F,C}$ (11,3)	103,5 $^3J_{F,C}$ (9,6)	$\delta^{19}F$: -136,8	[226]

Tab. 13: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR- und $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-amide. Alle Verbindungen wurden in [D₈]THF gelöst und die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren bei 25 °C und 50 MHz oder 100 MHz, die $^{19}F\{^1H\}$ -NMR-Spektren bei 188 MHz aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in () und in Hz, zugeordnete Fragmente in { } angegeben. ^{a)} Die Messung von **35** war auf Grund der schlechten Löslichkeit in [D₈]THF nicht möglich.

4. Erdalkalimetall-bis-phosphanide

Nach der Diskussion der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) und -(phenylamide) bleibt nun die Frage offen, ob sich auch ähnliche Moleküle mit Erdalkalimetall-Phosphor-Bindungen auf die gleiche Weise erhalten lassen. Hierbei soll wieder die Betrachtung der Synthesen, der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften sowie der durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten im Vordergrund stehen. Gegenstand des Unterkapitels 4.1 sind die Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide), während im Unterkapitel 4.2 die Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) behandelt werden.

4.1. Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide)

4.1.1. Synthesen

Prinzipiell ergeben sich für die Synthesen der Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) die bereits im Abschnitt 3.2.1 für die Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) beschriebenen Synthesestrategien, in dieser Arbeit wurden jedoch nur die in den Schemata 16 und 17 dargestellten eingehender untersucht.

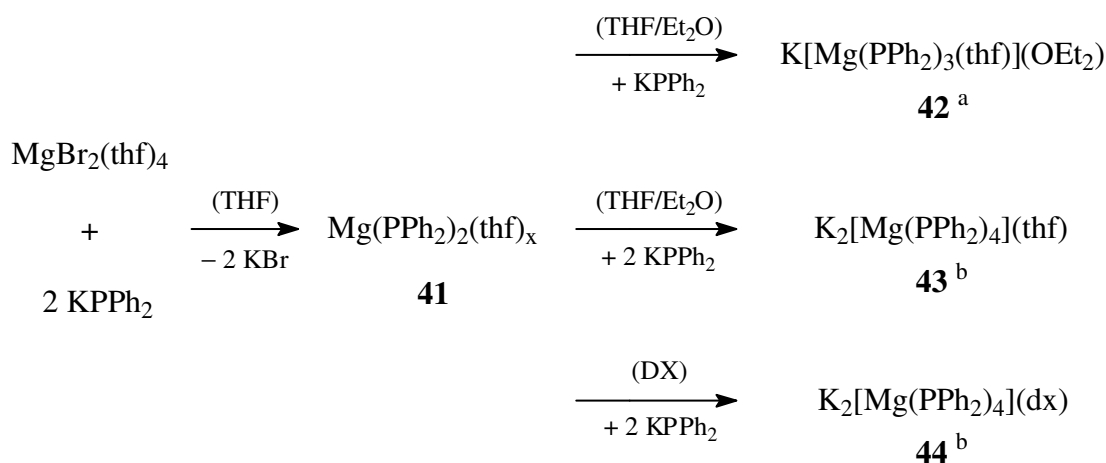
Das THF-Addukt des Magnesium-bis-(diphenylphosphanids) (**41**) konnte bereits von *Issleib* und *Deylig* ^[81] unter anderem aus Magnesiumdibromid(thf)₄ und zwei Äquivalenten Kalium-(diphenylphosphanid) erhalten werden, jedoch sind von dieser Verbindung weder NMR- noch Strukturdaten bekannt. Im Rahmen der durchgeführten Versuche gelang die Kristallisation aus THF- und 1,4-Dioxan-Lösung nicht.

Eine kristalliner Feststoff wird erhalten, wenn Magnesiumdibromid(thf)₄ und eine kommerziell erhältliche Lösung von Kalium-(diphenylphosphanid) in THF in einem Stöchiometrieverhältnis von 1 : 3 umgesetzt werden. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Kaliumbromids und dem Übersichten des orangefarbenen Filtrats mit Diethylether wurde bei Raumtemperatur heterobimetallisches [Kalium-(tris-{diphenylphosphanido})-magnesiat)(thf)(OEt₂)]_∞ (**42**) in polymerer Form und mit einer Ausbeute von 74 % isoliert. In ihm ist das THF an das Magnesium-, der Diethylether an das Kaliumatom koordiniert.

Wird Magnesiumdibromid(thf)₄ mit vier Äquivalenten Kalium-(diphenylphosphanid) zur Reaktion gebracht, so können nach Zugabe von Diethylether zum Filtrat der Reaktionslösung gelbe Kristalle der ebenfalls polymeren Verbindung

[Dikalium-(tetrakis-{diphenylphosphanido}-magnesiato)(thf)·1/2THF·Et₂O]_∞ (**43**) in 55 %-iger Ausbeute gewonnen werden. Da von **43** nur eine Struktur mit befriedigender Qualität erhalten werden konnte, wurde diese Verbindung nicht näher charakterisiert. Kristalle besserer Qualität von ähnlich aufgebaute[m] [Dikalium-(tetrakis-{diphenylphosphanido}-magnesiato)(dx)·3/2DX]_∞ (**44**) waren durch Umkristallisieren aus 1,4-Dioxan erhältlich. Die Addition einer fünften Diphenylphosphanid-Gruppe an Magnesium ist aus sterischen Gründen nicht möglich.

Schema 16 zeigt zusammengefasst die Synthese der heterobimetallischen Magnesiate.

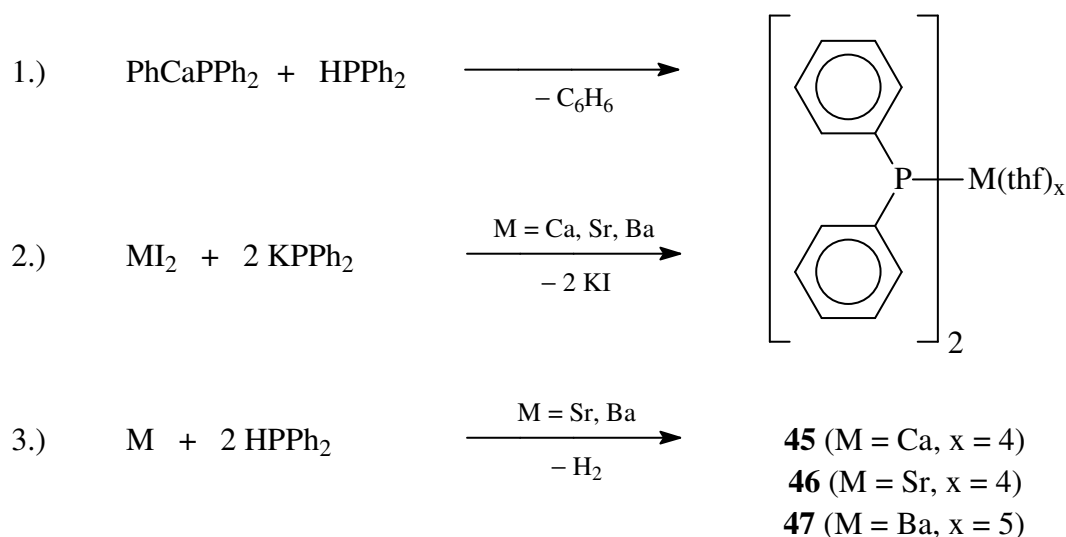


Schema 16: Synthese von **41** und den heterobimetallischen Tris- und Tetrakis-(diphenylphosphanido)-magnesiato[n] **42**, **43** und **44**. Kokristallisierte Lösungsmittel bei **43** und **44** wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. ^{a)} **42** liegt im kristallinen Zustand als eindimensionales Koordinationspolymer vor. ^{b)} **43** und **44** liegen im kristallinen Zustand als zweidimensionale Koordinationspolymere vor.

Für gemischte Kalium-magnesium-phosphanide gibt es in der Literatur bislang keine Beispiele. Hingegen wurden Organomagnesiato[n] von *Ashby et al.* ^[228, 229] aus Kaliumhydrid und Dialkyl- und Diphenylmagnesium erhalten, während insbesondere *Mulvey et al.* ^[230, 231, 232, 233] gemischte Alkalimetall-tris-(diisopropylamido)-magnesiato[n] und -tris-(bis-[trimethylsilyl]-amido)-magnesiato[n] untersuchten.

Phenylcalcium-(diphenylphosphanid)(thf)₄·THF (**19**) unterliegt in THF und Diethylether nicht der Dismutation und lässt sich somit nicht in eine Mischung aus Calcium-bis-(diphenylphosphanid) und Diphenylcalcium überführen. Erst die Deprotonierung von Diphenylphosphan mit **19** führt zur Bildung von Calcium-bis-(diphenylphosphanid)(thf)₄ (**45**).

Die Bis-(diphenylphosphanide) von Calcium, Strontium und Barium konnten durch Salzmetathese aus $\text{CaI}_2(\text{thf})_4$, $\text{SrI}_2(\text{thf})_5$ und $\text{BaI}_2(\text{thf})_5$ und einer THF-Lösung von Kalium-(diphenylphosphanid) hergestellt werden, wie es in Schema 17 gezeigt ist. Dabei wurde **45** mit 82 % Ausbeute, Strontium-bis-(diphenylphosphanid)(thf)₄ (**46**) in 80 %-iger Ausbeute und Barium-bis-(diphenylphosphanid)(thf)₅ (**47**) in 81 %-iger Ausbeute erhalten.



Schema 17: Synthesevarianten für die Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide). Koordiniertes THF wurde bei den Edukten aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

Die Metalle Strontium und Barium lassen sich auch zur Deprotonierung von sekundären Phosphanen nutzen. Neben Diphenylphosphan reagiert Barium mit Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphan zu Barium-bis-(bis-[2,4,6-trimethylphenyl]-phosphanid)(thf)₄ (**48**) in einer Ausbeute von 94 %. Die Insertion von Barium in die Phosphor-Chlor-Bindung des Diphenylchlorphosphans in siedendem THF gelang jedoch nicht.

Die zur Synthese der Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) verwendeten Edukte, die erhaltenen Produkte sowie die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Edukte	Produkt	Ausbeute
Magnesiumdibromid und Kalium-(diphenylphosphanid) 1 : 2	Magnesium-bis-(diphenylphosphanid)(thf) _x (41)	-
Magnesiumdibromid und Kalium-(diphenylphosphanid) 1 : 3	[Kalium-(tris-{diphenylphosphanido}-magnesiato)(thf)(OEt ₂)] _∞ (42)	74 %
Magnesiumdibromid und Kalium-(diphenylphosphanid) 1 : 4	[Dikalium-(tetrakis-{diphenylphosphanido}-magnesiato)(thf)·1/2THF·Et ₂ O] _∞ (43)	55 %
43 ^a	[Dikalium-(tetrakis-{diphenylphosphanido}-magnesiato)(dx)·3/2DX] _∞ (44)	-
Calciumdiiodid und Kalium-(diphenylphosphanid)	Calcium-bis-(diphenylphosphanid)(thf) ₄ (45)	82 %
Strontiumdiiodid und Kalium-(diphenylphosphanid)	Strontium-bis-(diphenylphosphanid)(thf) ₄ (46)	80 %
Bariumdiiodid und Kalium-(diphenylphosphanid)	Barium-bis-(diphenylphosphanid)(thf) ₅ (47)	81 %
Barium und Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphan	Barium-bis-(bis-[2,4,6-trimethylphenyl]-phosphanid)(thf) ₄ (48)	94 %

Tab. 14: Synthetisierte Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide). Koordiniertes THF wurden bei den Edukten aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. ^{a)} **43** wurde aus 1,4-Dioxan umkristallisiert.

4.1.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Die Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) sind wie die Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindliche kristalline Feststoffe. Sie lösen sich gut in THF, DME und 1,4-Dioxan, schlecht in Diethylether und sind in Kohlenwasserstoffen nahezu unlöslich. Auf Grund der hohen Empfindlichkeit sind analytische Untersuchungen auf die Röntgenstrukturanalyse und die NMR-Spektroskopie beschränkt (siehe Abschnitt 3.1.2). In gelöster Form kann innerhalb mehrerer Tage keine Reaktion mit dem THF beobachtet werden.

Die ¹H-NMR-, ¹³C{¹H}-NMR- und ³¹P{¹H}-NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) und die der heterobimetallischen Kalium-oligo-(diphenylphosphanido)-magnesiato sind in den Tabellen 17, 18 und 19 im Unterkapitel 4.3 zusammengefasst. Dabei ähnelt das Aussehen sowohl der ¹H-NMR- als auch der ¹³C{¹H}-NMR-Spektren weitgehend denen der Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide), so ist die Tieffeldverschiebung der Signale der *o*-Wasserstoffatome und der *i*-Kohlenstoffatome besonders auffällig. Bei diesen Resonanzen findet man ebenfalls deutliche Abweichungen

von den Werten des Diphenylphosphans ^[234], während die chemischen Verschiebungen insgesamt den Werten des Natrium- und Kalium-(diphenylphosphanids) ^[157, 234] sehr nahe gelegen sind.

Deutlich aussagefähiger sind hier die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide), die im Folgenden näher untersucht werden sollen und in Abbildung 45 untereinander dargestellt sind. Zum Vergleich beträgt die chemische Verschiebung des Phosphoratoms in Diphenylphosphan ^[234] –41,3 ppm.

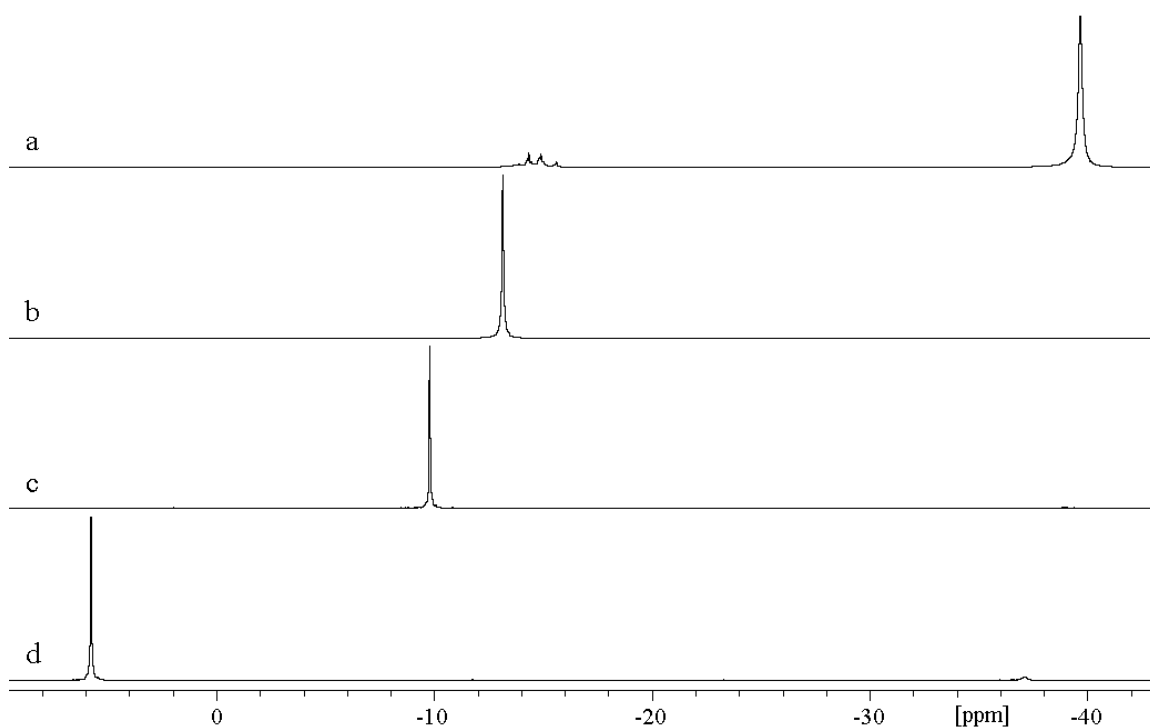


Abb. 45: Untereinander dargestellte ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) (81 MHz, [D₈]THF, 25 °C). Die chemische Verschiebung des Hauptsignals ist in Klammern angegeben. a: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **41** (–39,7 ppm). b: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **45** (–13,1 ppm). c: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **46** (–9,8 ppm). d: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **47** (5,8 ppm).

In jedem der vier Spektren ist ein Singulett zu sehen, das sich mit steigendem Radius des Erdalkalimetalls von –39,7 ppm in **41** (Spektrum a) zu 5,8 ppm in **47** (Spektrum d) und damit zu niedrigeren Feldstärken hin verschiebt. Diesen Gang fanden bereits *Issleib et al.* ^[235] bei den Alkalimetall-(diphenylphosphaniden). Erklären lässt sich dieses Phänomen mit der steigenden Ionizität der Metall-Phosphor-Bindung mit zunehmender Größe des Erdalkalimetalls, was zu einer zunehmenden negativen Ladungsdichte am Phosphoratom führt. Dadurch wird dieses stärker entschirmt, was die Tieffeldverschiebung der Resonanzen bewirkt. Dabei korrelieren die Signallagen mit denen von *Pauling* ^[236]

angegebenen Elektronegativitäten der Erdalkalimetalle. Für Magnesium fand er einen Wert von 1,2, die Elektronegativität von Calcium und Strontium beträgt 1,0, die von Barium gab er mit 0,9 an.

Ein Blick auf die $^1J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten, deren Größe auch als ein Maß für den ionischen Charakter der Erdalkalimetall-Phosphor-Bindung angesehen werden kann, zeigt ebenfalls steigende Werte von 33,8 Hz für **45** auf 43,0 Hz für **47**. Für **41** ließ sich auf Grund der Breite der Resonanz kein Wert ermitteln. Den Erwartungen entsprechend findet man bei den deutlich ionischer aufgebauten Alkalimetall-(diphenylphosphaniden) NaPPh₂ und KPPh₂^[157] mit 45 Hz beziehungsweise 55 Hz größere $^1J_{P,C}$ -Kopplungen, während für das kovalente Diphenylphosphan der kleine Wert von 11,7 Hz beobachtet wird. Die *o*- und *m*-Kohlenstoffatome zeigen $J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten, die mit den Werten des Diphenylphosphans übereinstimmen.

Weiterhin fällt auf, dass die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen von **45** und **46** mit 3,3 ppm sehr gering ausfällt, während sich zu **41** und **47** deutlich größere Unterschiede ergeben. Die Ursache hierfür ist auf die große Ähnlichkeit zwischen Calcium- und Strontium-Verbindungen zurückzuführen.

Für das heterobimetallische [Kalium-(tris-{diphenylphosphanido}-magnesiato)(thf)(OEt₂)]_∞ (**42**) wurden die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren temperaturabhängig aufgenommen und sind in Abbildung 46 untereinander dargestellt. Die zwischen –14 ppm und –16 ppm auftretenden Resonanzen werden von einem nicht identifizierten Nebenprodukt verursacht, bei dem es sich wahrscheinlich um ein Phosphanoxid handelt.

Bei Raumtemperatur beobachtet man nur eine breite Resonanz bei –27,8 ppm (Spektrum a), die dem Magnesiato zugeordnet werden kann. Kühlt man diese Lösung auf 0 °C ab, so verbreitert sich das Signal deutlich (Spektrum b) und bei –25 °C (Spektrum c) kommt es zur Ausbildung von zwei Resonanzen, die bei –50 °C bei –9,5 ppm und –40,9 ppm gut zu erkennen sind (Spektrum d). Diese stimmen mit den Werten von Kalium-(diphenylphosphanid)^[157] mit –10,0 ppm und Magnesium-bis-(diphenylphosphanid) mit –39,7 ppm nahezu überein. Vermutlich liegen beide Phosphanide bei tiefen Temperaturen separat in Lösung vor und erst bei höheren Temperaturen bewirken Austauschprozesse die reversible Bildung des Tris-(diphenylphosphanido)-magnesiats, dessen drei Diphenylphosphanid-Gruppen chemisch äquivalent sind.

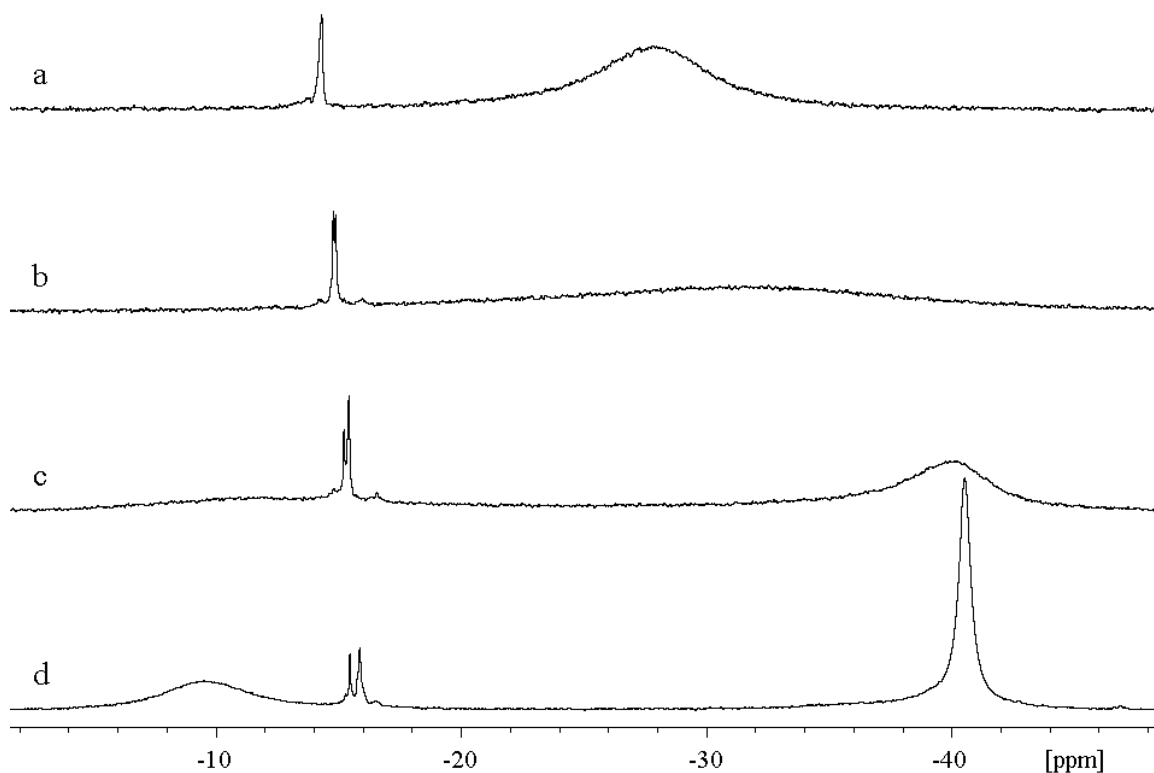


Abb. 46: Untereinander dargestellte dynamische $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **42** (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$). Die chemischen Verschiebungen der Hauptsignale sind in Klammern angegeben. a: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 27 °C (–27,8 ppm). b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 0 °C. c: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei –25 °C. d: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei –50 °C (–9,5 ppm und –40,9 ppm).

4.1.3. Molekülstrukturen

Kristalle von **42**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, werden durch Diffusion von Diethylether in eine THF-Lösung binnen eines Tages gewonnen. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 47 dargestellt. Im oberen Teil befindet sich die asymmetrische Einheit, im unteren Teil ist ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur zu sehen.

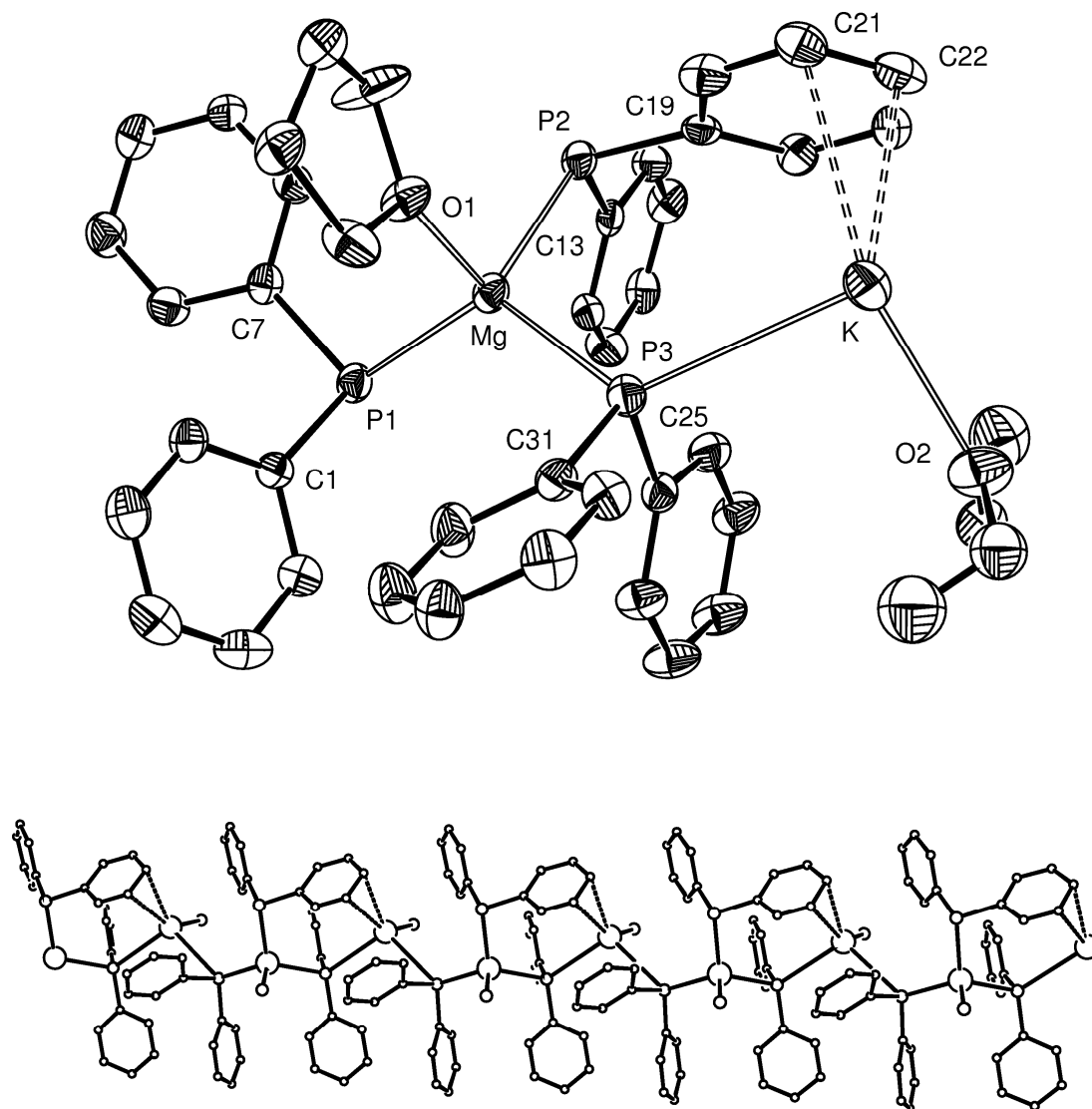


Abb. 47: Molekülstruktur von **42**. Oben: Die asymmetrische Einheit ist gezeigt. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die Translation ($x-1$, y , z) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Eine Methyl- und eine Methylengruppe des Diethylether-Moleküls sind fehlgeordnet und wurden deshalb nicht anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Unten: Ausschnitt aus der polymeren Struktur. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Von den THF- und Diethylether-Molekülen sind nur die Sauerstoffatome gezeigt, alle Wasserstoffatome sind nicht mit abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mg-P1 259,5(3); Mg-P2 257,2(3); Mg-P3 255,8(3); Mg-O1 203,5(6); K-P1_A 334,0(3); K-P3 326,4(3); K-O2 271,4(7); K-C21 319,8(9); K-C22 310,4(8); P1-C1 182,3(7); P1-C7 184,1(7); P2-C13 183,8(8); P2-C19 181,8(8); P3-C25 183,8(8); P3-C31 182,8(8); K \cdots C7_A 346,2(8); K \cdots C23 347,3(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-Mg-P2 108,39(11); P1-Mg-P3 123,06(12); P2-Mg-P3 111,79(11); Mg-P1-C1 108,3(2); Mg-P1-C7 105,0(3); P1-Mg-O1 105,0(2); P2-Mg-O1 102,17(18); P3-Mg-O1 104,06(19); P1_A-K-P3 107,63(7); P1_A-K-O2 101,24(16); P3-K-O2 94,16(17); C1-P1-C7 102,5(3).

In **42** ist das Magnesiumatom verzerrt tetraedrisch von einem Molekül THF und drei Diphenylphosphanid-Gruppen umgeben. Von diesen ist eine terminal koordiniert und zwei wirken als Brückenliganden zu benachbarten Kaliumatomen, so dass es zur Ausbildung eines polymeren $(\text{Mg-P-K-P})_{\infty}$ -Strangs kommt. Jedes Kaliumatom koordiniert an zwei verbrückende Diphenylphosphanid-Anionen, ein Molekül Diethylether und an eine Doppelbindung einer Phenylgruppe im Sinne einer η^2 -Koordination, womit es sich in einer sehr verzerrten tetraedrischen Umgebung befindet. Wechselwirkungen zwischen Kalium und π -Systemen sind gut bekannt und lassen sich auch beispielsweise in den polymeren Verbindungen $[\text{KPh}_2 \cdot 1/14\text{PhMe}]_{\infty}$ ^[237] und $[\text{K}_3\{\text{P}(\text{H})\text{Mes}\}_3(\text{thf})_2]_{\infty}$ ^[238] beobachten. Die Magnesium-Phosphor-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 255,8(3) pm bis 259,5(3) pm, der Abstand zu der terminal gebundenen Diphenylphosphanid-Gruppe reiht sich mit 257,2(3) pm ein. Insgesamt sind sie damit länger als die in $\text{Mg}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_2$ ^[158] mit 250,31(6) pm gefundene Magnesium-Phosphor-Bindung. Der Magnesium-Sauerstoff-Abstand liegt mit 203,5(6) pm im erwarteten Bereich. Für das Kaliumatom werden lange Bindungen zu den Donoratomen gefunden. So betragen die Kalium-Phosphor-Abstände 326,4(3) pm und 334,0(3) pm, sie sind aber mit den in $[\text{KPh}_2 \cdot 1/14\text{PhMe}]_{\infty}$ ^[237] gefundenen Werten von 320,62(13) pm bis 340,19(15) pm vergleichbar. Die Kalium-Sauerstoff-Bindung mit 271,4(7) pm ist mit den in **22** und **23** beobachteten nahezu identisch, die Kalium-Kohlenstoff-Kontakte liegen mit 310,4(8) pm und 319,8(9) pm ebenfalls in der charakteristischen Region.

Zur Röntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle von **43** werden erhalten, indem man Diethylether in eine gesättigte THF-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages diffundieren lässt. Die erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 48 dargestellt. Im oberen Teil ist die Umgebung eines Magnesiumatoms zu sehen, im unteren ist ein $\text{Mg}_2\text{K}_2\text{P}_4$ -Achtring gezeigt.

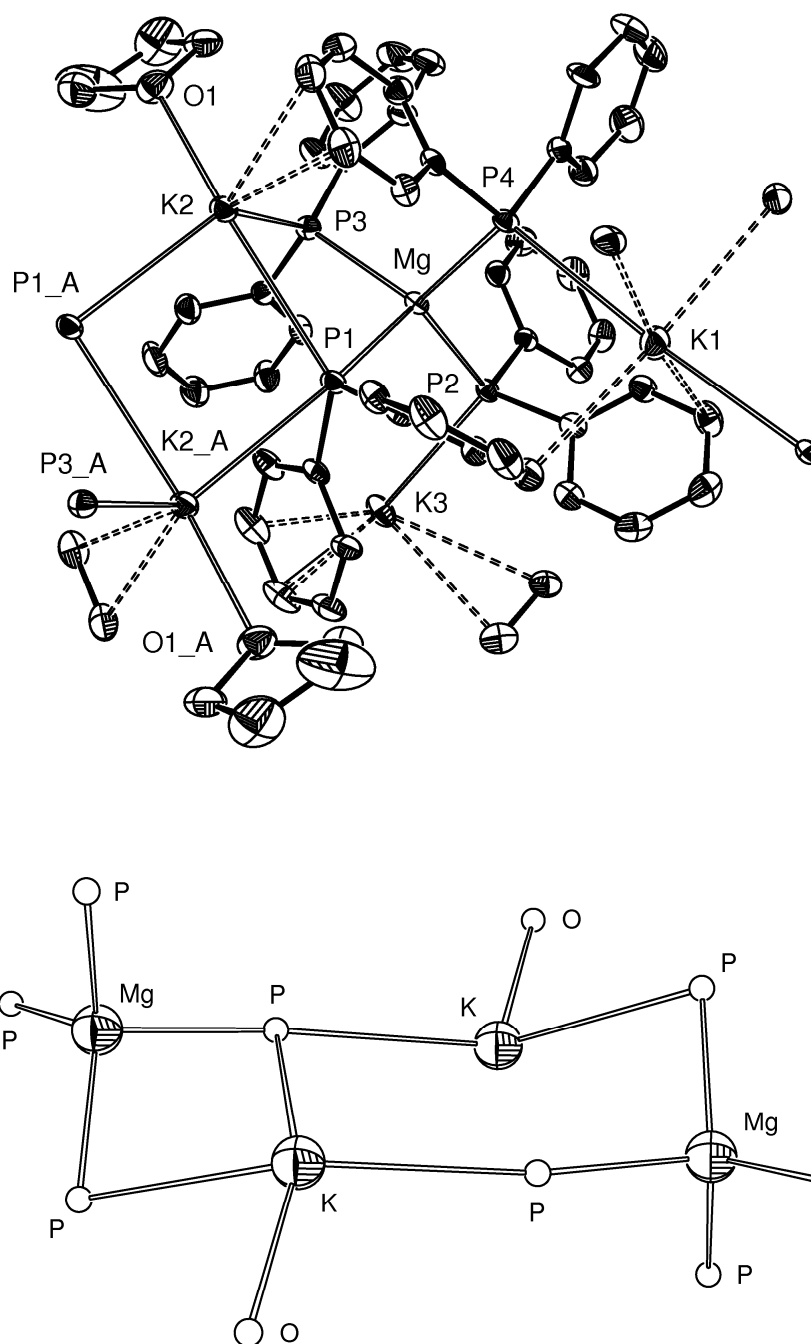


Abb. 48: Kristallstruktur von **43**. Oben: Gezeigt ist die Umgebung eines Magnesiumatoms. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch das kristallografische Inversionszentrum ($2-x, 1-y, -z$) erzeugt werden, sind mit dem nachgestellten Buchstaben 'A' gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome und kokristallisiertes THF und Diethylether wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Unten: Darstellung eines $\text{Mg}_2\text{K}_2\text{P}_4$ -Achtrings. Gezeigt sind nur die Magnesium- (Auslenkungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit), Kalium-, Phosphor- und Sauerstoffatome (Kugeln mit willkürlich gewählten Radien). Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mg-P1 263,7(2); Mg-P2 258,2(2); Mg-P3 258,1(2); Mg-P4 257,4(2); K1-P4 337,0(2); K2-P1 344,7(2); K2_A-P1 352,00(19); K2-P3 344,7(2); K2-O1 268,2 (5). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-Mg-P2 111,79(8);

P1-Mg-P3 98,65(8); P1-Mg-P4 99,96(8); Mg-P1-K2_A 165,78(7); Mg-P2-K3 113,98(7); Mg-P4-K1 107,24(7); P1-K2-O1 151,24(12); P3-K2-O1 81,97(12).

Da die Kristallstruktur von **43** auf Grund des hohen R1- beziehungsweise wR2-Wertes nur eine befriedigende Qualität aufweist, die Architekturen von **43** und **44** jedoch vergleichbar sind, soll an dieser Stelle ohne Diskussion von Bindungslängen und -winkeln nur kurz auf dessen Struktur eingegangen werden. Jedes Magnesiumatom befindet sich in einer verzerrten tetradrischen Umgebung, die von vier Diphenylphosphanid-Gruppen gebildet wird. Diese verbrücken das Magnesiumatom mit jeweils einem Kaliumatom, so dass die Phosphoratom ebenfalls verzerrt tetraedrisch umgeben sind. Die Kaliumatome besitzen unterschiedliche Donorgruppen und Koordinationssphären. K1 ist in einer verzerrt-oktaedrischen Umgebung gelegen und bindet an zwei Diphenylphosphanid-Liganden, die sich in *trans*-Anordnung zueinander befinden. Zusätzlich existieren noch vier Bindungen zu *m*-Kohlenstoffatomen von Phenylgruppen. K2 und K2_A koordinieren an jeweils drei Diphenylphosphanid-Gruppen, ein THF-Molekül und eine Phenylgruppe über eine η^2 -Wechselwirkung. K3 ist von zwei zueinander *trans*-ständigen Diphenylphosphanid-Anionen umgeben und koordiniert an zwei Doppelbindungen von zwei Phenylgruppen ebenfalls im Sinne einer η^2 -Koordination. Unter Vernachlässigung aller Kohlenstoff- und Wasserstoffatome findet man im Kristall Mg₂K₂P₄-Achtringe mit Sesselkonformation, die eine zusätzliche endocyclische Kalium-Phosphor-Bindung aufweisen. Diese Ringe sind miteinander über P-K-P-Brücken verknüpft, die von den Magnesiumatomen ausgehen. Auf diese Weise kommt es zur Ausbildung von molekularen Schichten, die entlang der kristallografischen b-Achse gestapelt sind.

Kristalle von **44**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, wurden durch Lösen von **43** in 1,4-Dioxan bei 50 °C und anschließendem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur innerhalb von zwei Wochen erhalten. Die ermittelte Kristallstruktur ist in Abbildung 49 dargestellt. Während im oberen Teil die Umgebung eines Magnesiumatoms abgebildet ist, befindet sich im unteren Teil ein Ausschnitt aus dem Bindungsgerüst, das aus Magnesium-, Kalium-, Phosphor- und Sauerstoffatomen besteht.

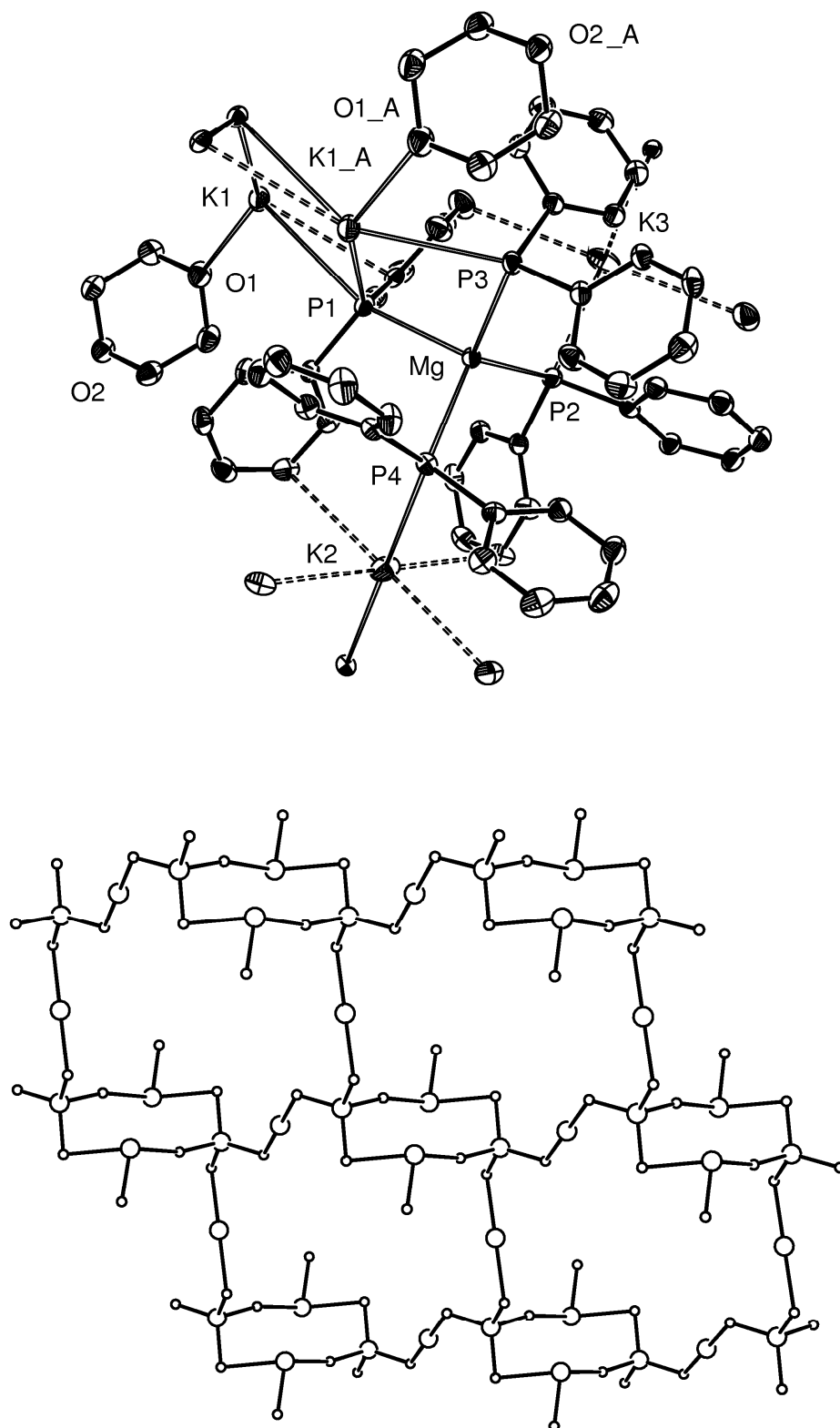


Abb. 49: Kristallstruktur von **44**. Oben: Dargestellt ist die Umgebung eines Magnesiumatoms. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografischen Inversionszentren $(-x, -y, 1-z)$, $(-x, -y, 2-z)$, $(-x, 1-y, 1-z)$ und $(-x, 1-y, -z)$ erzeugt werden, sind mit den nachgestellten Buchstaben 'A', 'B', 'C' bzw. 'D' gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome

und kokristallisiertes 1,4-Dioxan wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit abgebildet. Unten: Ausschnitt aus der polymeren Struktur mit Blick entlang einer Raumdiagonalen. Dargestellt sind nur Magnesium-, Kalium-, Phosphor- und Sauerstoffatome als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mg-P1 263,42(10); Mg-P2 257,75(9); Mg-P3 259,29(10); Mg-P4 258,50(9); K1-P1 349,13(9); K1-P3_A 334,51(8); K1_A-P1 367,30(8); K2-P4 333,26(6); K2-P4_B 333,26(6); K3-P2 327,65(6); K3-P2_C 327,65(6); K1-O1 279,9(2); K1-C7 330,4(2); K1-C45_A 333,3(3); K2-C3 323,8(3); K2-C17 319,1(3); K3-C9 329,1(4); K3-C27 318,6(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-Mg-P2 110,27(3); P1-Mg-P3 100,76(3); P1-Mg-P4 102,51(3); Mg-P1-K1 162,27(3); Mg-P2-K3 119,78(3); Mg-P4-K2 109,23(2); P1-K1-P3_A 109,58(6); P4-K2-P4_B 180,0; P2-K3-P2_C 180,0; P1_A-K1-C7 108,50(5); P4-K2-C3 93,45(5); P2-K3-C27 92,09(5); C7-K1-C45_A 88,79(7); C3-K2-C17 100,90(8); C9-K3-C27 88,79(9); P1-K1-O1 103,15(5); P3_A-K1-O1 77,30(5); C7-K1-O1 96,19(6).

In **44** ist jedes Magnesiumatom wie in **43** verzerrt tetraedrisch von vier Diphenylphosphanid-Anionen umgeben, wodurch Magnesium-Phosphor-Abstände in einem Bereich von 257,75(9) pm bis 263,42(10) pm realisiert werden, die damit etwas länger als die in **42** gefundenen sind. Diese Gruppen fungieren als Brückenliganden zwischen dem Magnesium- und jeweils einem Kaliumatom, womit sich die Phosphoratome ebenfalls in verzerrt-tetraedrischen Koordinationssphären befinden. Die vier Kaliumatome haben unterschiedliche Umgebungen, wodurch sich zum Teil stark voneinander abweichende Kalium-Phosphor- und Kalium-Kohlenstoff-Abstände ergeben. Die Koordinationssphäre der Kaliumatome K1 und K1_A besteht aus drei Phosphoratomen, die von diesen 334,51(8) pm, 349,13(9) pm und 367,30(8) pm entfernt sind. Diese Bindungen sind damit deutlich länger als die in **43** beobachteten. Neben dem Kontakt zu einem *i*-Kohlenstoffatom einer Phenylgruppe mit 330,4(2) pm ist an jedes Kaliumatom noch ein Molekül 1,4-Dioxan mit einem vergleichsweise langen Kalium-Sauerstoff-Abstand von 279,9(2) pm gebunden. Die Kaliumatome K2 und K3 liegen jeweils auf einem Inversionszentrum und weisen verzerrt-oktaedrische Umgebungen auf. Diese werden aus zwei zueinander *trans*-ständigen Diphenylphosphanid-Gruppen und vier Kalium-Kohlenstoff-Kontakten gebildet, die sich in der äquatorialen Ebene befinden. Während die Kalium-Phosphor-Bindungen 327,65(6) pm und 333,26(6) pm lang sind und mit denen in **42** und $[\text{KPPPh}_2 \cdot 1/14\text{PhMe}]_\infty$ ^[237] ermittelten Bindungslängen gut übereinstimmen, ergeben sich für die Kalium-Kohlenstoff-Kontakte zu den *m*-Kohlenstoffatomen von Phenylgruppen Werte zwischen 318,6(3) pm und 329,1(4) pm, die ebenfalls in der erwarteten Region liegen. Bei **44** werden im Kristall ebenfalls $\text{Mg}_2\text{K}_2\text{P}_4$ -Achtringe in Sesselkonformation ausgebildet. Verbunden werden diese miteinander über Phosphor-Kalium-Phosphor-Einheiten, die von den Magnesiumatomen

ausgehen. Daraus resultieren molekulare Schichten, die parallel zueinander entlang der kristallografischen *a*-Achse angeordnet sind.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **45** erhält man durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten THF-Lösung innerhalb von zwei Wochen auf $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 50 dargestellt.

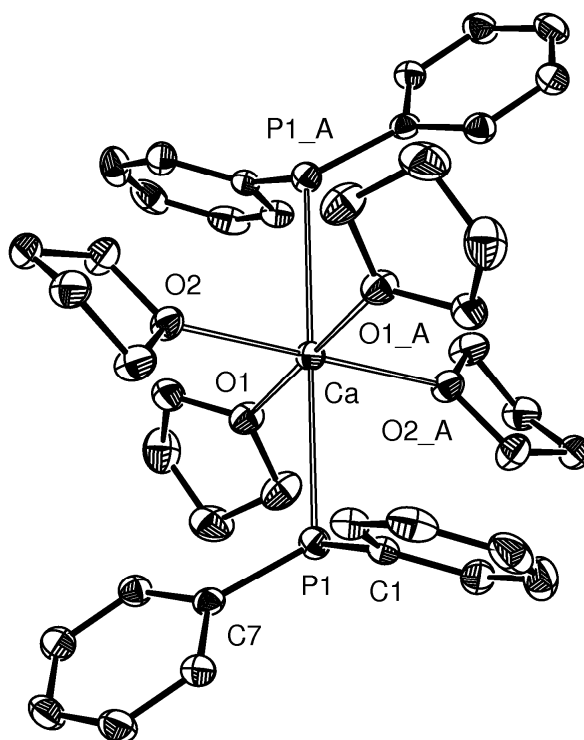


Abb. 50: Molekülstruktur von **45**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch das kristallografische Inversionszentrum ($-x, -y, -z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ca-P1 298,65(6); Ca-O1 237,52(14); Ca-O2 237,64(14); P1-C1 182,7(2); P1-C7 181,2(2). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-Ca-P1_A 180,0; Ca-P1-C1 109,48(7); Ca-P1-C7 120,49(7); P1-Ca-O1 85,68(4); P1-Ca-O1_A 92,32(4); P1-Ca-O2 92,89(4); P1-Ca-O2_A 87,11(4); O1-Ca-O1_A 180,0; O1-Ca-O2 92,33(5); O1_A-Ca-O2 87,67(5); C1-P1-C7 103,46(9).

In **45** ist das Calciumatom in einer verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre gelegen, in der die zueinander *trans*-ständigen Diphenylphosphanid-Anionen die axialen Positionen besetzen, während die äquatorialen Plätze von vier THF-Molekülen eingenommen werden. Die Phosphoratome selbst befinden sich im Gegensatz zu den planar umgebenen Stickstoffatomen in **29** in einer pyramidalen Koordinationssphäre, wobei am

Phosphoratom eine Winkelsumme von $333,4^\circ$ beobachtet wird. Die Calcium-Phosphor-Bindungslänge mit $298,65(6)$ pm ist kürzer als die in **19** mit $300,96(15)$ pm gefundene, dennoch ist sie gegenüber dem Calcium-Phosphor-Abstand in $\text{Ca}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_4$ ^[161] mit $291,8(2)$ pm als lang zu bezeichnen. Auf Grund der geringeren Ladungsdichte des Kaliumions gegenüber dem Calciumion findet man im polymer aufgebauten $[\text{KPPh}_2 \cdot 1/14\text{PhMe}]_\infty$ ^[237] größere Kalium-Phosphor-Abstände, die zwischen $320,62(13)$ pm und $340,19(15)$ pm variieren.

Kristalle von **46**, die zur Röntgenstrukturanalyse genutzt werden können, werden erhalten, wenn eine bei Raumtemperatur gesättigte THF-Lösung über Nacht auf -40°C abgekühlt wird. Die zugehörige Molekülstruktur ist in Abbildung 51 zu sehen.

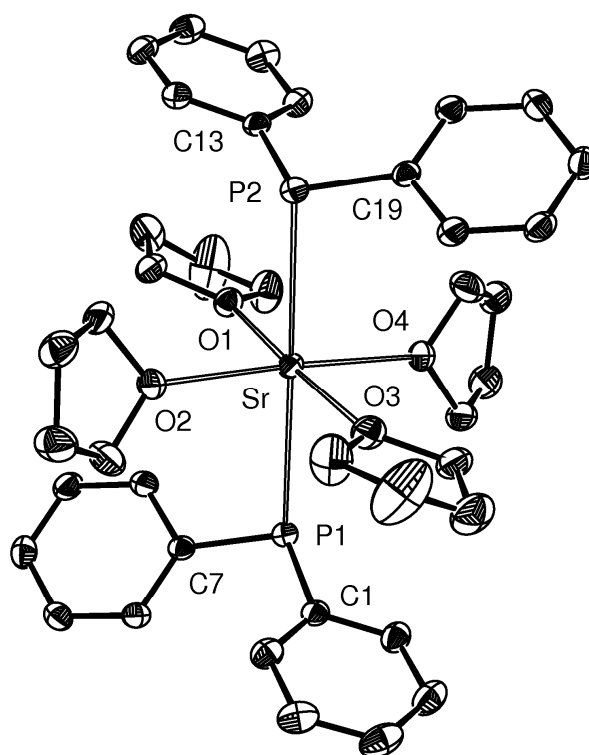


Abb. 51: Molekülstruktur von **46**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sr-P1 $314,29(9)$; Sr-P2 $314,28(9)$; Sr-O1 $254,3(2)$; Sr-O2 $251,3(2)$; Sr-O3 $253,0(2)$; Sr-O4 $249,6(2)$; P1-C1 $182,3(3)$; P1-C7 $181,2(3)$; P2-C13 $182,4(3)$; P2-C19 $182,0(3)$. Ausgewählte Bindungswinkel $^\circ$: P1-Sr-P2 $177,41(2)$; Sr-P1-C1 $110,21(10)$; Sr-P1-C7 $102,95(10)$; Sr-P2-C13 $105,29(10)$; Sr-P2-C19 $100,20(10)$; P1-Sr-O1 $93,18(5)$; P1-Sr-O2 $91,64(6)$; P1-Sr-O3 $86,21(6)$; P1-Sr-O4 $84,52(6)$; O1-Sr-O2 $90,23(7)$; O1-Sr-O3 $175,66(7)$; O1-Sr-O4 $89,07(7)$; C1-P1-C7 $107,05(14)$; C13-P2-C19 $107,40(14)$.

Die Molekülstruktur von **46** ähnelt sehr der von **45**, das Strontiumatom ist in verzerrt-oktaedrischer Umgebung gelegen, in der die Diphenylphosphanid-Gruppen wiederum *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Auch die Phosphoratome befinden sich wieder in pyramidalen Umgebungen. Obwohl die Winkelsummen um diese mit $312,9^\circ$ und $320,2^\circ$ kleiner sind als die in **45** beobachtete, sind die C-P-C-Winkel in dieser Verbindung mit $107,05(14)^\circ$ und $107,40(14)^\circ$ größer als der entsprechende Winkel in **45** mit $103,46(9)^\circ$. Gegenüber der Verbindung $\text{Sr}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_4$ ^[239], die ebenfalls ein hexakoordiniertes Strontiumatom und eine vergleichbare Molekülstruktur aufweist, sind die Strontium-Phosphor-Abstände in **46** mit $314,29(9)$ pm um 4,0 % verlängert, während man für die Metall-Sauerstoff-Bindungen nahezu unveränderte Werte findet (siehe Tabelle 15). Dieser Befund kann auf Grundlage eines ionischen Modells erklärt werden. Während die Metall-Sauerstoff-Bindungslängen vorwiegend durch elektrostatische Anziehungen zwischen dem Metallzentrum und den THF-Molekülen als harte Lewis-Basen bestimmt werden, ist die Ladungsdichte und damit die Weichheit der Phosphanid-Gruppen durch induktive und mesomere Effekte der Substituenten am Phosphoratom beeinflussbar. Den Phenylgruppen wird dabei ein negativer induktiver Effekt zugeschrieben, während die Trimethylsilyl-Gruppen einen positiven induktiven Effekt ausüben. Die kleineren Winkelsummen um die Phosphoratome P1 und P2 sind die Konsequenz eines reduzierten sterischen Drucks, der beim Übergang von Trimethylsilyl- zu Phenylgruppen beobachtet wird. Auf Grund größerer Strontium-Phosphor-Abstände liegen die Diphenylphosphanid-Gruppen etwas außerhalb des $\text{Sr}(\text{thf})_4$ -Fragments, was eine stärkere Abwinkelung der beiden Phenylgruppen ermöglicht, die an den größeren C-P-C-Winkeln im Vergleich zu **45** erkennbar ist.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **47** gewinnt man durch Abkühlen einer THF-Lösung innerhalb einer Woche auf -25°C . Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 52 dargestellt.

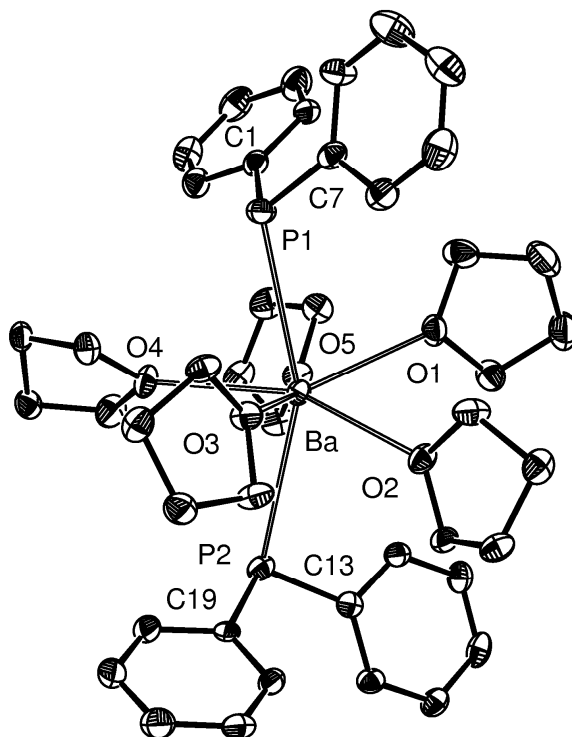


Abb. 52: Molekülstruktur von **47**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Kokristallisiertes THF und die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba-P1 332,82(19); Ba-P2 334,49(19); Ba-O1 275,1(5); Ba-O2 278,2(4); Ba-O3 271,6(4); Ba-O4 272,7(4); Ba-O5 275,8(4); P1-C1 181,0(7); P1-C7 181,5(7); P2-C13 182,5(7); P2-C19 181,2(7). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-Ba-P2 157,14(5); Ba-P1-C1 105,4(2); Ba-P1-C7 119,4(2); Ba-P2-C13 105,8(2); Ba-P2-C19 111,9(2); P1-Ba-O1 82,25(11); P1-Ba-O2 112,41(10); P1-Ba-O3 78,89(10); P1-Ba-O4 77,17(11); P1-Ba-O5 99,84(10); O1-Ba-O2 69,03(13); O1-Ba-O3 126,26(14); O1-Ba-O4 142,70(14); O1-Ba-O5 72,08(14); C1-P1-C7 105,1(3); C13-P2-C19 106,8(3).

Die Koordinationssphäre des Bariumatoms in **47** lässt sich am besten als eine verzerrte pentagonale Bipyramide beschreiben, in der die Diphenylphosphanid-Gruppen die apikalen Positionen einnehmen und damit transoid zueinander angeordnet sind. Bei dieser Verbindung ergibt sich jedoch ein deutlich von der linearen Anordnung in **45** abweichender P1-Ba-P2-Winkel von 157,14(5)°. Zudem findet man lange Barium-Phosphor-Abstände mit 332,82(19) pm und 334,49(19) pm, wofür einerseits die höhere Koordinationszahl und andererseits die reduzierte elektrostatische Anziehung verantwortlich sind. Die basale Ebene ist durch Bindungen des Bariumatoms zu fünf THF-Molekülen gekennzeichnet und wegen der höheren Koordinationszahl sind die Barium-Sauerstoff-Abstände mit Werten zwischen 271,6(4) pm und 278,2(4) pm im Mittel länger

als die in $\text{Ba}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_4$ ^[240] mit einem hexakoordinierten Bariumatom gefundenen Werte. In dieser Verbindung sind die Barium-Phosphor-Bindungen gemittelt 317,4(6) pm lang, während sich für die Barium-Sauerstoff-Abstände ein Mittelwert von 271,9(16) pm angeben lässt.

Kristalle der Verbindung **48**, die für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen geeignet waren, konnten durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in THF über Nacht auf -40 °C gewonnen werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 53 gezeigt.

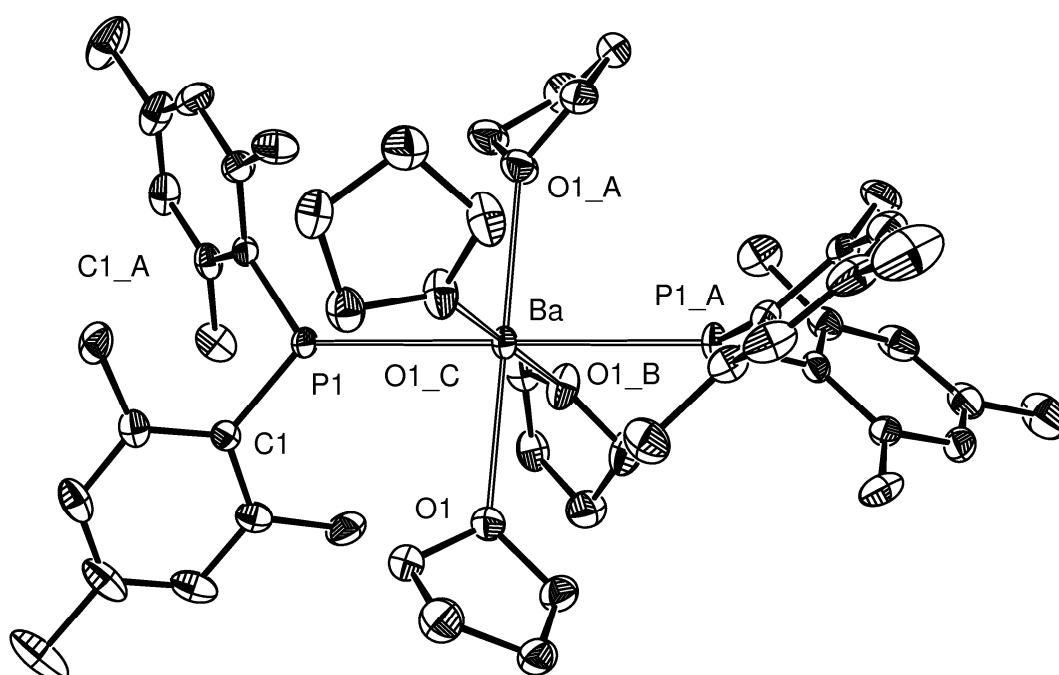


Abb. 53: Molekülstruktur von **48**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die kristallografische C_2 -Achse ($-x, 1/2-y, z$) und die Schraubenachsen $(x+1/4, 1/4-y, 5/4-z)$ bzw. $(1/4-x, y-1/4, 5/4-z)$ erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A', 'B' bzw. 'C' gekennzeichnet. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba-P1 318,72(9); Ba-O1 269,8(2); P1-C1 183,0(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: P1-Ba-P1_A 180,0; Ba-P1-C1 128,35(8); P1-Ba-O1 89,82(4); P1-Ba-O1_A 89,82(4); P1-Ba-O1_B 90,18(4); P1-Ba-O1_C 90,18(4); O1-Ba-O1_A 179,64(8); O1-Ba-O1_B 90,001(1); O1-Ba-O1_C 90,0; C1-P1-C1_A 103,30(16).

In **48** ist das Bariumatom verzerrt oktaedrisch von den Donoratomen umgeben. Dabei besetzen die beiden Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanid-Anionen die axialen Positionen und sind zueinander *trans*-ständig angeordnet. Der höhere sterische Anspruch

der 2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppen im Vergleich zu den Phenylgruppen führt zu weniger Platz am Zentralatom, der nur für vier THF-Moleküle ausreicht. Folglich sind die Barium-Sauerstoff-Bindungslängen mit 269,8(2) pm kürzer als die in **47** gefundenen. Außerdem beobachtet man einen kleinen, mit dem Wert von **45** vergleichbaren C-P-C-Winkel von 103,3(2) °, jedoch führt hier der sterische Druck der sperrigen Arylgruppen zur planaren Koordination der Phosphoratome, was die Winkelsumme von 360,0 ° belegt. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass der Barium-Phosphor-Abstand mit 318,72(9) pm zwar zu dem in $\text{Ba}[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{thf})_4$ ^[240] gefundenen Wert von 317,4(6) pm ähnlich ist, jedoch einen um rund 15 pm kleineren Wert als in **47** einnimmt.

Die Flexibilität der Phosphanid-Gruppen, sowohl Koordinationsmodi mit planar als auch mit pyramidal umgebenen Phosphoratomen zu erzeugen, weist auf einen vorwiegend ionischen Charakter der Erdalkalimetall-Phosphor-Bindung hin, der mit ansteigendem Ionenradius des Erdalkalimetallkations zunimmt. Dabei scheint der Abstand zwischen den beiden Ladungen wichtiger zu sein als die Orientierung der Phosphanid-Anionen. Die Phenylgruppen sind in der Lage, negative Ladungsdichte vom Phosphoratom zu übernehmen, wodurch die Anziehung zwischen dem Erdalkalimetallkation und dem Phosphanid-Anion verringert werden kann. Bei den Erdalkalimetall-bis-(bis-[trimethylsilyl]-phosphaniden) bewirken die Trimethylsilyl-Gruppen auf Grund des ausgeübten +M-Effekts eine Erhöhung der Elektronendichte an den Phosphoratomen, was zu einer stärkeren Anziehung und damit zu kürzeren Erdalkalimetall-Phosphor-Abständen führt.

In Tabelle 15 sind vergleichend einige ausgewählte aryl- und trimethylsilyl-substituierte Erdalkalimetall-bis-phosphanide mit der Koordinationszahl des Zentralatoms, den mittleren Metall-Phosphor- und Metall-Sauerstoff-Bindungslängen zusammengefasst.

Verbindung	KoZ M	<i>d</i> (M-P) [pm]	<i>d</i> (M-O) [pm]	Literatur
Mg[P(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₂	4	250,3(1)	205,5(1)	[158]
Ca(PPh ₂) ₂ (thf) ₄ (45)	6	298,7(1)	237,6(1)	[241]
Ca[P(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₄	6	291,8(2)	238,4(4)	[161]
[CH{C(Me)N-Dipp} ₂] ₂ Ca(PPh ₂)(thf)	4	287,2(4)	231,3(8)	[105]
[P(CH{SiMe ₃ }) ₂](C ₆ H ₃ {Me}-2-OMe)] ₂ Ca(thf) ₂	6	289,7(2)	241,2(3)	[103]
Sr(PPh ₂) ₂ (thf) ₄ (46)	6	314,3(1)	252,0(2)	[241]
Sr[P(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₄	6	302,1(6)	253,0(15)	[239]
Sr[P(SiMe ₂ iPr) ₂] ₂ (thp) ₄	6	308,9(1)	258,4(2)	[242]
[P(CH{SiMe ₃ }) ₂](C ₆ H ₄ -2-OMe)] ₂ Sr(thf) ₂	6	303,7(1)	253,6(2)	[103]
[P(CH{SiMe ₃ }) ₂](C ₆ H ₄ -2-NMe ₂)] ₂ Sr(thf)	5	309,0(1)	251,7(3)	[104]
Ba(PPh ₂) ₂ (thf) ₅ (47)	7	333,7(2)	274,7(5)	[241]
Ba(PMes ₂) ₂ (thf) ₄ (48)	6	318,7(1)	269,8(2)	[241]
Ba[P(SiMe ₃) ₂] ₂ (thf) ₄	6	317,4(6)	271,9(16)	[240]
Ba[P(SiMe ₂ iPr) ₂] ₂ (thf) ₄	6	319,2(1)	275,0(4)	[243]
Ba[P(SiMe ₂ CH ₂) ₂] ₂ (dme) ₃	8	333,3(1)	283,0(2)	[244]
[P(CH{SiMe ₃ }) ₂](C ₆ H ₄ -2-OMe)] ₂ Ba(thf) ₃	7	315,5(1)	274,1(2)	[103]
[P(CH{SiMe ₃ }) ₂](C ₆ H ₄ -2-NMe ₂)] ₂ Ba(thf)	5	327,2(1)	270,1(7)	[104]

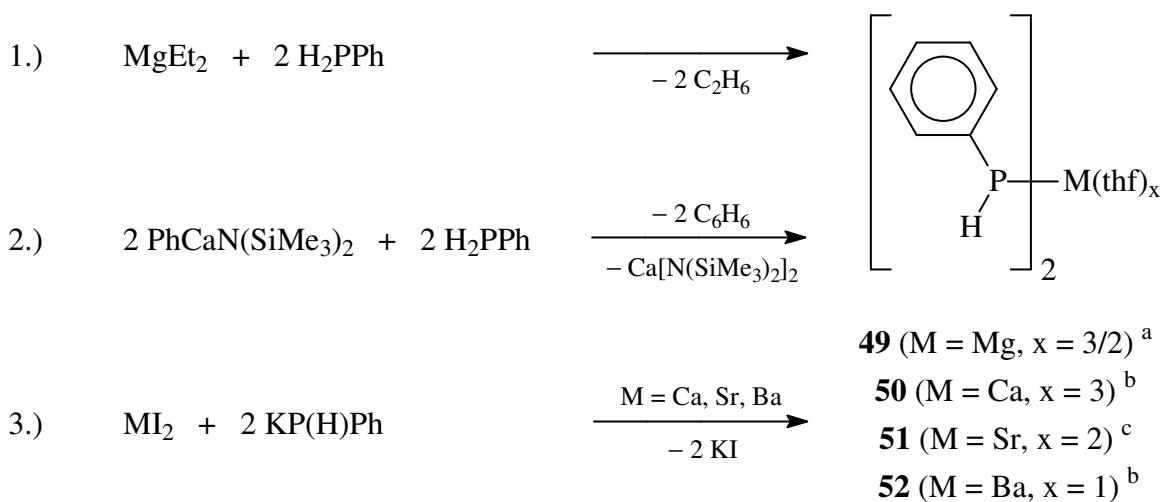
Tab. 15: Vergleich einiger gemittelter Strukturparameter von ausgewählten Erdalkalimetall-bis-phosphaniden.

4.2. Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide)

Mit Blick auf die Erdalkalimetall-bis-(phenylamide) und die im vorangegangenen Unterkapitel besprochenen Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) werden in diesem Unterkapitel Synthesen, chemische und spektroskopische Eigenschaften und einige Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) diskutiert.

4.2.1. Synthesen

Zur Synthese der Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) wurde im Wesentlichen auf die Synthesemethoden zurückgegriffen, die bereits bei den Erdalkalimetall-bis-(diphenylamiden) und -(diphenylphosphaniden) erfolgreich angewandt worden sind. Sie sind in Schema 18 dargestellt, während die erhaltenen Verbindungen in Tabelle 16 zusammengefasst sind.



Schema 18: Syntheseverfahren für die Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide). Koordinierende Lösungsmittel wurden bei den Edukten und bei den Nebenprodukten aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt. ^{a)} **49** liegt im kristallinen Zustand tetranuklear vor. ^{b)} Die Festkörperstrukturen von **50** und **52** sind nicht bekannt. ^{c)} **51** liegt im kristallinen Zustand als eindimensionales Koordinationspolymer vor.

Magnesium-bis-(phenylphosphanid) ist in solvensfreier Form und als Addukt des *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamins ^[100] bereits bekannt. In THF ist es nach der ersten Methode aus Diethylmagnesium(dx) und zwei Äquivalenten Phenylphosphan erhältlich

und kristallisiert als tetranukleares [Magnesium-bis-(phenylphosphanid)]₄(thf)₆ (**49**) mit einer Ausbeute von 70 %.

Calcium-bis-(phenylphosphanid)(thf)₃ (**50**) unbekannter Struktur wurde durch Deprotonierung von Phenylphosphan mit einem Äquivalent Phenylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf)₃ (**15**) erhalten. Nach Abspaltung von Benzol bildet sich intermediär ein (Phenylphosphanido)-calcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid), das einem *Schlenk*-analogen Gleichgewicht unterliegt. Dabei kristallisiert schwerer lösliches **50** zuerst aus, während das deutlich besser lösliche Calcium-bis-(bis-[trimethylsilyl]-amid) in Lösung verbleibt. Bei –25 °C konnte **50** in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen in einer Ausbeute von 82 % isoliert werden.

Durch Salzmetathese aus Strontiumdiiodid(thf)₅ und einer THF-Lösung von Kalium-(phenylphosphanid) konnte das polymer aufgebaute [Strontium-bis-(phenylphosphanid)(thf)₂]_∞ (**51**) mit einer Ausbeute von 78 % erhalten werden. Analog dazu war aus Bariumdiiodid(thf)₅ Barium-bis-(phenylphosphanid)(thf) (**52**) mit 87 %-iger Ausbeute und mit bislang noch nicht bekannter Struktur zugänglich.

Das *P*-substituierte und polymere [Barium-bis-(*P*-ethylphenylphosphanid)(thf)₂]_∞ (**53**) wurde aus Barium durch Deprotonierung von zwei Äquivalenten *P*-Ethylphenylphosphan in siedendem THF mit einer Ausbeute von 74 % hergestellt.

Edukte	Produkt	Ausbeute
Magnesiumdibromid und Kalium-(phenylphosphanid)	[Magnesium-bis-(phenylphosphanid)] ₄ (thf) ₆ (49)	70 %
Phenylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid) und Phenylphosphan	Calcium-bis-(phenylphosphanid)(thf) ₃ (50)	82 %
Strontiumdiiodid und Kalium-(phenylphosphanid)	[Strontium-bis-(phenylphosphanid)(thf) ₂] _∞ (51)	78 %
Bariumdiiodid und Kalium-(phenylphosphanid)	Barium-bis-(phenylphosphanid)(thf) (52)	87 %
Barium und <i>P</i> -Ethylphenylphosphan	[Barium-bis-(<i>P</i> -ethylphenylphosphanid)(thf) ₂] _∞ (53)	74 %

Tab. 16: Synthetisierte Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide). Koordiniertes THF wurde bei den Edukten aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit dargestellt.

4.2.2. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Charakterisierung

Die Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) sind ebenfalls sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche kristalline Feststoffe, so dass in den folgenden Abschnitten nur Struktur-, NMR- und IR-Daten ausgewertet werden können. Ihre Löslichkeiten in Lösungsmitteln mit geringer Polarität werden maßgeblich von der Ionizität der Metall-Phosphor-Bindung bestimmt. Insgesamt sind sie etwas besser löslich als die Erdalkalimetall-bis-(phenylamide), da der kovalente Bindungsanteil an der Erdalkalimetall-Phosphor-Bindung größer ist als an der Erdalkalimetall-Stickstoff-Bindung. Auf Grund des ansteigenden ionischen Anteils an der Metall-Phosphor-Bindung mit steigendem Radius des Erdalkalimetalls nimmt die Löslichkeit von der Magnesium-Verbindung zum Barium-Derivat hin ab. So löst sich **49** noch in einer Mischung aus THF und Diethylether, während **52** nur noch in THF gelöst werden kann. In allen anderen Lösungsmitteln sind diese Verbindungen schwer löslich.

Die ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) sind in den Tabellen 17, 18 und 19 im Unterkapitel 4.3 zusammengestellt. Die Resonanzen der aromatischen Protonen in den ^1H -NMR-Spektren sind in der erwarteten Region zu finden und gegenüber den Signalen des Phenylphosphans ^[234] zu deutlich höheren Feldstärken hin verschoben, aber mit den Werten des Natrium-(phenylphosphanids) ^[234] vergleichbar. Interessant sind in diesem Zusammenhang die chemischen Verschiebungen der PH-Protonen und die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten. Für erstere beobachtet man bei Phenylphosphan ein Signal bei 3,90 ppm. Während der bei **49** gefundene Wert mit 3,94 ppm diesem sehr ähnelt, beobachtet man mit 2,39 ppm für **50** ein lokales Minimum. Die Resonanzen der PH-Wasserstoffatome von **51** mit 2,58 ppm und **52** mit 2,77 ppm sind wieder zu niedrigeren Feldstärken hin verschoben. Für die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen ergibt sich ein ähnliches Bild. Bei Phenylphosphan findet man annähernd den gleichen Wert wie bei der Magnesium-Verbindung **49** mit 198,5 Hz. Diese Kopplungskonstante wird beim Übergang zum Calcium-Derivat mit 175,7 Hz deutlich kleiner, steigt dann jedoch mit steigendem Radius des Erdalkalimetalls wieder an und erreicht für **52** einen Wert von 183,7 Hz.

Bei den Resonanzen in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren fallen die *i*-Kohlenstoffatome wegen ihren exponierten Lagen besonders auf. Während man für Phenylphosphan eine chemische Verschiebung von 129,2 ppm findet, sind diese Signale bei den Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphaniden) deutlich tieffeldverschoben und in einem Bereich von 150,8 ppm (**49**) bis 156,4 ppm (**52**) zu beobachten, wobei kein Trend zu erkennen ist. Dieser Fakt ist

wiederum mit der hohen Ionizität der Metall-Phosphor-Bindung und der damit verbundenen Entschirmung des Phosphoratoms erklärbar. Erhärtet wird diese Theorie durch steigende $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten innerhalb der Hauptgruppe von oben nach unten. Diese Werte betragen 34,0 Hz für **50**, 34,8 Hz für **51** und 36,4 Hz für **52**.

Wertvolle Aussagen liefern ebenfalls die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide), die in Abbildung 54 untereinander dargestellt sind.

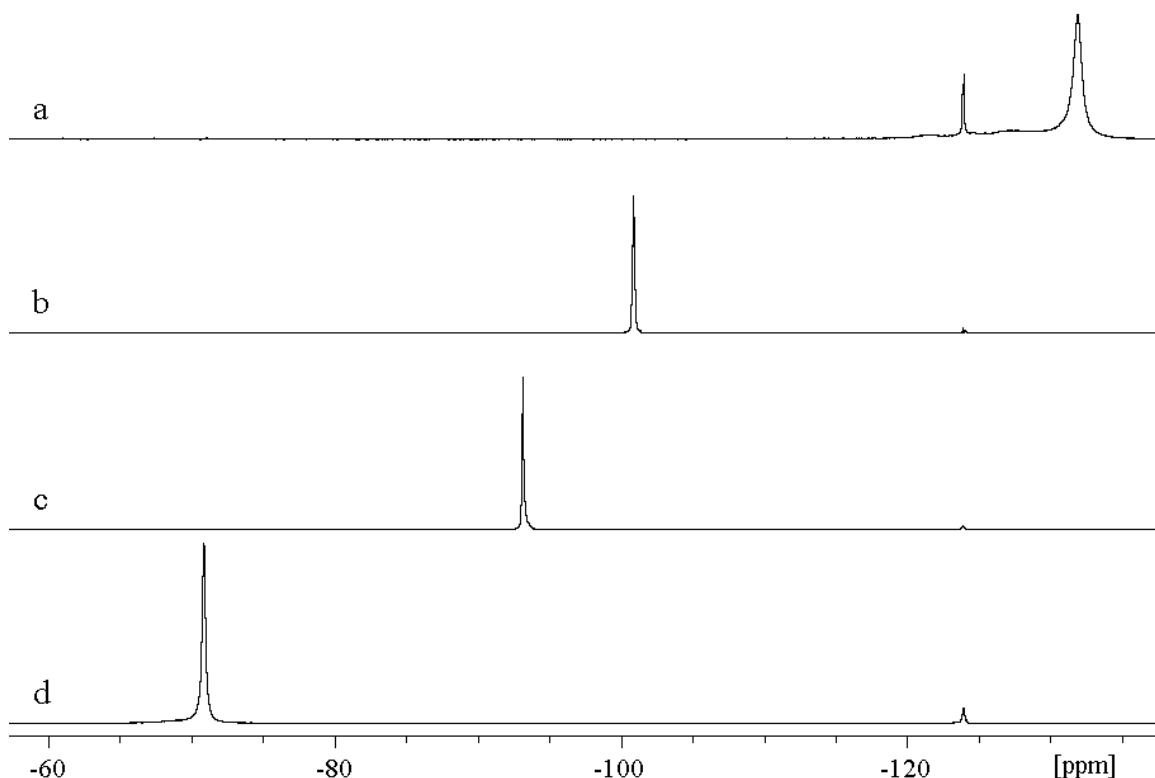


Abb. 54: Untereinander dargestellte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) (81 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C). Die chemischen Verschiebungen der Hauptsignale sind in Klammern angegeben. a: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Phenylphosphan (–123,9 ppm) und **49** (–131,9 ppm). b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **50** (–100,8 ppm). c: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **51** (–93,1 ppm). d: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **52** (–70,9 ppm).

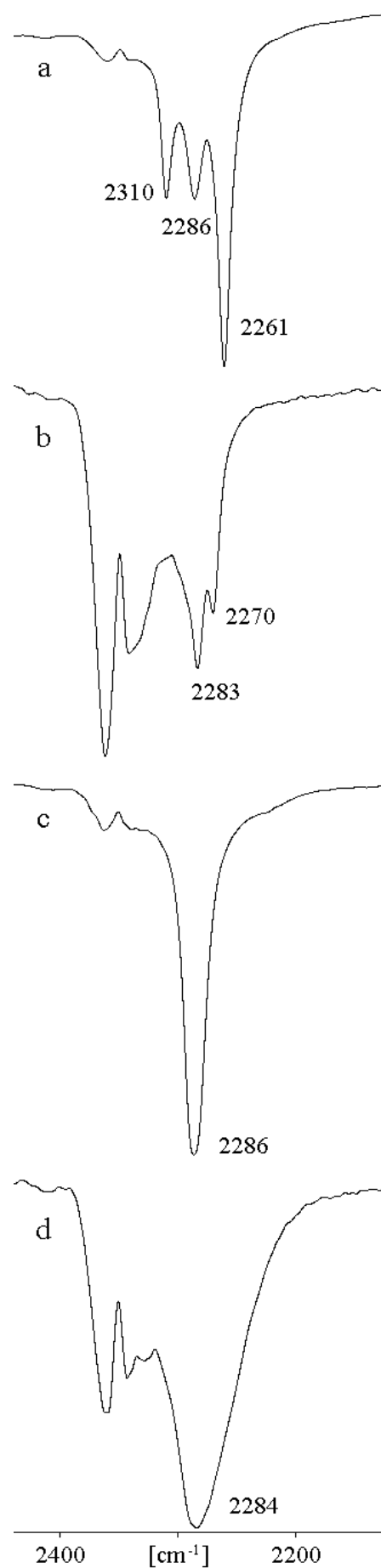
Im Unterschied zu den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) fällt auf, dass die Signale der Phosphoratome bei den Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphaniden) insgesamt zu noch höheren Feldstärken hin verschoben sind. Selbst das Signal von **49** ist gegenüber dem von Phenylphosphan um 8 ppm hochfeldverschoben (Spektrum a), was der hochgradig kovalenten Magnesium-Phosphor-Bindung zugeschrieben werden kann. Die Tatsache, dass hier für drei chemisch nicht äquivalente

Phenylphosphanid-Gruppen im festen Zustand nur ein Signal in Lösung auftritt, ist auf die Dissoziation des Clusters in mononukleare Bausteine mit chemisch äquivalenten Phenylphosphanid-Anionen oder auf rasche Austauschreaktionen zurückzuführen. Wie bei den Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphaniden) ergibt sich mit steigendem Atomradius eine Tieffeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen, die als ein Maß für die zunehmende Ionizität der Metall-Phosphor-Bindung angesehen werden kann (siehe Abschnitt 4.1.2). Dabei ist wieder die Differenz zwischen der Calcium-Verbindung **50** (Spektrum b) und dem Strontium-Derivat **51** (Spektrum c) mit nur 7,7 ppm besonders gering, was auf die große Ähnlichkeit dieser beiden Metalle hindeutet.

Bei den Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphaniden) lassen sich aus den Infrarot-Spektren auf Grund der exponierten Signallagen der P-H-Valenzschwingungen Informationen über die Strukturen im festen Zustand entnehmen. Ausschnitte aus diesen Spektren sind in Abbildung 55 dargestellt. Im IR-Spektrum von **49** findet man drei separate P-H-Banden, was auf drei unterschiedlich gebundene Phenylphosphanid-Anionen hindeutet. Durch röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.2.3) konnten tatsächlich drei nicht äquivalente Phenylphosphanid-Gruppen gefunden werden. Bei **51** ist im IR-Spektrum eine P-H-Valenzschwingung zu beobachten, laut der erhaltenen Molekülstruktur sind ebenfalls alle Phenylphosphanid-Gruppen äquivalent.

Von besonderem Interesse sind nun die IR-Spektren von **50** und **52**, da von diesen Verbindungen auf Grund der schlechten Kristallqualität keine Molekülstrukturen erhalten werden konnten. Für die Calcium-Verbindung **50** weist das IR-Spektrum zwei P-H-Banden von zwei nicht äquivalenten Phenylphosphanid-Anionen aus. Der THF-Gehalt von drei Molekülen pro Calciumatom konnte durch acidimetrische Titration bestimmt werden. Damit könnte dieses Molekül wie Verbindung **38** aufgebaut sein, da Ca_2C_3^- (siehe Abschnitt 2.6.3), Ca_2N_3^- (siehe Abschnitt 3.3.3) und Ca_2O_3 -Bipyramiden^[172, 222, 223] bereits in vielen Calcium-Komplexen gefunden wurden. Demnach sind in **50** zwei Calciumatome von drei Phenylphosphanid-Gruppen verbrückt und bilden eine Ca_2P_3 -Bipyramide, während die vierte terminal koordiniert ist. Zur Absättigung der Koordinationssphären sind an ein Calciumatom drei, an das andere zwei Moleküle THF gebunden, um Koordinationszahlen von sechs zu realisieren. Damit verbleibt ein Molekül THF, das in kokristallisierter Form in Erscheinung tritt.

Abb. 55: Untereinander dargestellte Ausschnitte aus den IR-Spektren der Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) von 2450 cm^{-1} bis 2100 cm^{-1} (Nujolverreibung, KBr-Scheiben). Die linken Seitenbanden werden durch Verunreinigungen von Kohlendioxid verursacht. a: IR-Spektrum von **49**. b: IR-Spektrum von **50**. c: IR-Spektrum von **51**. d: IR-Spektrum von **52**.



Das IR-Spektrum des Barium-Derivats **52** zeigt die Bande einer P-H-Valenzschwingung, was eine ähnliche Molekülstruktur wie die von **51** nahe legt. Vermutlich sind die Bariumatome durch jeweils zwei verbrückende Phenylphosphanid-Gruppen miteinander zu einem polymeren Strang verknüpft. Jedes Bariumatom ist weiterhin an ein THF-Molekül koordiniert, das durch Titration des kristallinen Feststoffs ermittelt werden konnte. Die sechste Koordinationsstelle wird von einer π -gebundenen Phenylgruppe besetzt, wie es bereits in Verbindung **35** beobachtet wurde.

4.2.3. Molekülstrukturen

Auf Grund des sterisch relativ geringen Anspruches der Phenylphosphanid-Gruppe sind in Anlehnung an die Molekülstrukturen der Erdalkalimetall-bis-(phenylamide) für die Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) ebenfalls oligomere und polymere Strukturen zu erwarten. Dabei dürften insbesondere letztere bei den schweren Erdalkalimetallen auftreten, da nach dem Säure-Base-Konzept von *Pearson* [219, 220, 245, 246, 247, 248] weiche Phosphor-Basen in der Lage sein sollten, die THF-Moleküle mit ihren harten Sauerstoff-Donoratomen zu verdrängen.

Kristalle von **49**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Abkühlen einer THF/Diethylether-Lösung innerhalb von einer Woche auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 56 dargestellt.

Im zentrosymmetrischen Molekül von **49** besitzen die Magnesiumatome Mg1 und Mg1_A die Koordinationszahl sechs, sie befinden sich in einer verzerrt-oktaedrischen Koordinationssphäre, die aus zwei zueinander *cis*-ständig angeordneten THF-Molekülen und vier verbrückenden Phenylphosphanid-Gruppen gebildet wird. In diesen Gruppen ist das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch umgeben und zwei von ihnen verknüpfen die beiden Magnesiumatome miteinander, während die anderen beiden Brücken zu den Magnesiumatomen Mg2 und Mg2_A ausbilden. An jedes dieser Magnesiumatome ist zusätzlich noch ein Phenylphosphanid-Anion terminal gebunden, deren Phosphoratom pyramidal umgeben ist. Ein THF-Molekül vervollständigt die verzerrt-tetraedrische Umgebung und verleiht den beiden Magnesiumatomen die Koordinationszahl vier. Die Magnesium-Phosphor-Abstände der hexakoordinierten Magnesiumatome bewegen sich zwischen 269,99(15) pm und 275,70(15) pm und sind den Erwartungen entsprechend deutlich länger als die von den tetraedrisch koordinierten Magnesiumatomen ausgehenden. Die endocyclischen Mg2-P-Bindungslängen betragen 254,68(15) pm und 255,88(17) pm und es besteht kein Unterschied zu der exocyclischen Mg2-P3-Bindungslänge mit

254,95(19) pm. Damit sind sie kürzer als die in $\text{Mg}[\text{P}(\text{H})\text{Ph}]_2(\text{tmeda})$ ^[100] mit 258,7(5) pm und 259,2(5) pm beobachteten Abstände. Für die Magnesium-Sauerstoff-Abstände lassen sich analoge Betrachtungen anstellen. Die geringere Koordinationszahl des Magnesiumatoms Mg2 führt mit 204,2(3) pm zu einer deutlich kürzeren Mg2-O3-Bindung als die Mg1-O-Abstände mit 208,7(3) pm und 213,2(3) pm. Der ausgebildete Mg_4P_4 -Achtring besitzt Sesselkonformation und hat nahezu die gleiche Struktur wie das von *Toney* und *Stucky* ^[249] gefundene $[\text{Mg}_2\text{EtCl}_3(\text{thf})_3]_2$, wenn die Ethylgruppen durch terminal gebundene und die Chloratome durch verbrückend gebundene Phenylphosphanid-Gruppen substituiert werden.

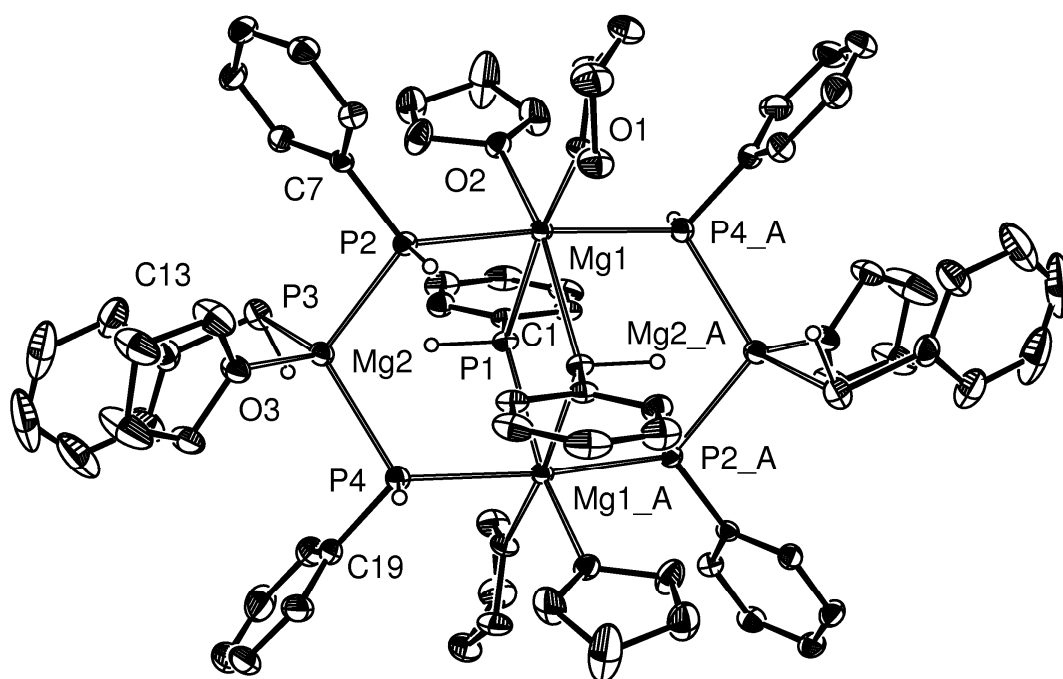


Abb. 56: Molekülstruktur von **49**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch das kristallografische Inversionszentrum ($1-x$, $2-y$, $-z-1$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' gekennzeichnet. Alle nicht an Phosphor gebundenen Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Mg1...Mg1_A 433,8(2); Mg1...Mg2 444,1(2); Mg2...Mg2_A 786,5(4); Mg1-P1 269,99(15); Mg1-P1_A 275,70(15); Mg1-P2 273,36(15); Mg1-P4_A 275,16(15); Mg2-P2 254,68(15); Mg2-P3 254,95(19); Mg2-P4 255,88(17); Mg1-O1 208,7(3); Mg1-O2 213,2(3); Mg2-O3 204,2(3); P1-C1 181,9(4); P2-C7 183,0(4); P3-C13 182,2(4); P4-C19 183,2(4). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Mg1-P1-Mg1_A 105,30(5); Mg1-P2-Mg2 114,45(5); Mg1_A-P4-Mg2 117,46(5); P1-Mg1-P1_A 74,70(5); P1-Mg1-P2 93,10(4); P1-Mg1-P4_A 88,28(5); P1_A-Mg1-P2 83,82(4); P1_A-Mg1-P4_A 88,46(5); P2-Mg2-P3 110,45(6); P2-Mg2-P4 109,13(6); P3-Mg2-P4 120,19(6); P1-Mg1-O1 173,21(10); P1_A-Mg1-O2 168,11(9); P3-Mg2-O3 107,66(10); O1-Mg1-O2 91,91(11).

Zur Röntgenstrukturanalyse verwendbare Kristalle von **51** werden erhalten, indem die THF-Lösung nach der Synthese auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingeengt und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt wird. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 57 dargestellt. Im oberen Teil ist die asymmetrische Einheit gezeigt, im unteren Teil ist ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur abgebildet.

51 bildet im Kristall polymere Stränge, in denen die Strontiumatome jeweils von zwei Phenylphosphanid-Gruppen miteinander verbrückt werden. Dadurch kommt es zur Ausbildung von aneinander gereihten zentrosymmetrischen Sr_2P_2 -Vierringen, in denen transannulare Strontium-Strontium-Kontakte von 479,1(1) pm und 483,4(1) pm beobachtet werden. Die Phosphoratome der Phenylphosphanid-Anionen sind verzerrt tetraedrisch umgeben und die Strontium-Phosphor-Abstände nehmen mit 312,78(8) pm und 314,76(9) pm sehr ähnliche Werte wie die in **46** beobachteten an. An jedes Strontiumatom sind noch zwei zueinander *cis*-ständige THF-Moleküle gebunden, so dass sie in verzerrt-oktaedrischen Umgebungen gelegen sind. Die Strontium-Sauerstoff-Bindungslängen mit 250,91(19) pm und 253,3(2) pm stimmen ebenfalls mit den in **46** gefundenen Werten nahezu überein. Im Molekül von **34** beobachtet man um rund 10 pm längere Strontium-Sauerstoff-Abstände und außerdem bewirken die gegenüber den harten Phenylamid-Gruppen weichere Phenylphosphanid-Gruppen längere Strontium-Strontium-Kontakte und weniger stark verzerrte Koordinationssphären der Strontiumatome.

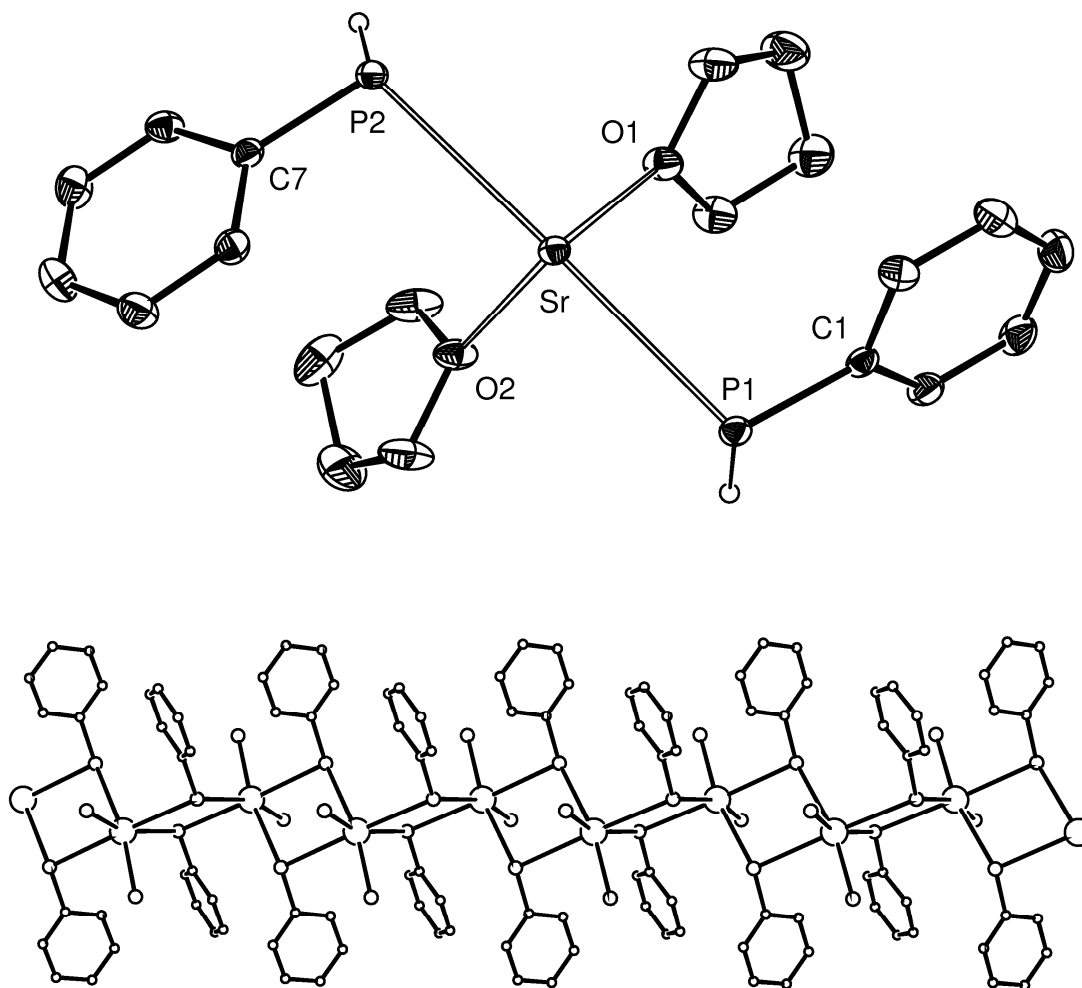


Abb. 57: Molekülstruktur von **51**. Oben: Abgebildet ist die asymmetrische Einheit. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die beiden kristallografischen Inversionszentren $(-x, 1-y, 1-z)$ bzw. $(1-x, 1-y, 1-z)$ erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' bzw. 'B' gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle außer die an Phosphor gebundenen Wasserstoffatome nicht gezeigt. Unten: Ausschnitt aus der polymeren Struktur. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Von den THF-Molekülen sind nur die Sauerstoffatome abgebildet, alle Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sr...Sr_A 479,1(1); Sr...Sr_B 483,4(1); Sr-P1 313,26(8); Sr-P1_B 314,67(7); Sr-P2 314,76(9); Sr-P2_A 312,78(8); Sr-O1 250,91(19); Sr-O2 253,3(2); P1-C1 181,9(3); P2-C7 182,3(3). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Sr-P1-Sr_B 100,67(2); Sr-P2-Sr_A 99,54(2); P1-Sr-P1_B 79,33(2); P1-Sr-P2 177,02(2); P1-Sr-P2_A 102,28(2); P1_B-Sr-P2_A 76,89(2); P1_B-Sr-P2 102,56(2); P2-Sr-P2_A 80,46(2); P1-Sr-O1 87,42(5); P1_B-Sr-O1 161,53(6); P2-Sr-O1 91,24(5); P2_A-Sr-O1 93,63(5); O1-Sr-O2 91,39(7).

Kristalle von **53**, die zu röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen geeignet sind, erhält man, indem die THF-Lösung nach der Synthese auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt wird. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 58 gezeigt. Im oberen Teil ist die asymmetrische Einheit zu sehen, im unteren Teil ist ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur dargestellt.

Die Molekülstruktur von **53** ähnelt sehr der von **51**. Wieder werden im Kristall polymere Stränge mit jeweils über zwei *P*-Ethylphenylphosphanid-Gruppen verbrückte Bariumatome gefunden. Die transannularen Barium-Barium-Abstände in den miteinander verknüpften zentrosymmetrischen Ba₂P₂-Vierringen betragen 534,3(1) pm und 539,6(1) pm. In den *P*-Ethylphenylphosphanid-Anionen sind die Phosphoratome verzerrt tetraedrisch umgeben und zu den Bariumatomen werden zwischen 324,84(10) pm und 336,02(10) pm liegende Barium-Phosphor-Abstände ausgebildet. Die C-P-C-Winkel betragen 103,43(18) ° und 103,64(19) ° und sind mit denen in **45** gefundenen vergleichbar. Schließlich sind an jedes Bariumatom noch zwei Moleküle THF koordiniert, die sich zueinander in *cis*-Positionen befinden. Dadurch sind die Bariumatome verzerrt trigonalprismatisch umgeben, π -Wechselwirkungen mit den Phenylgruppen konnten nicht festgestellt werden.

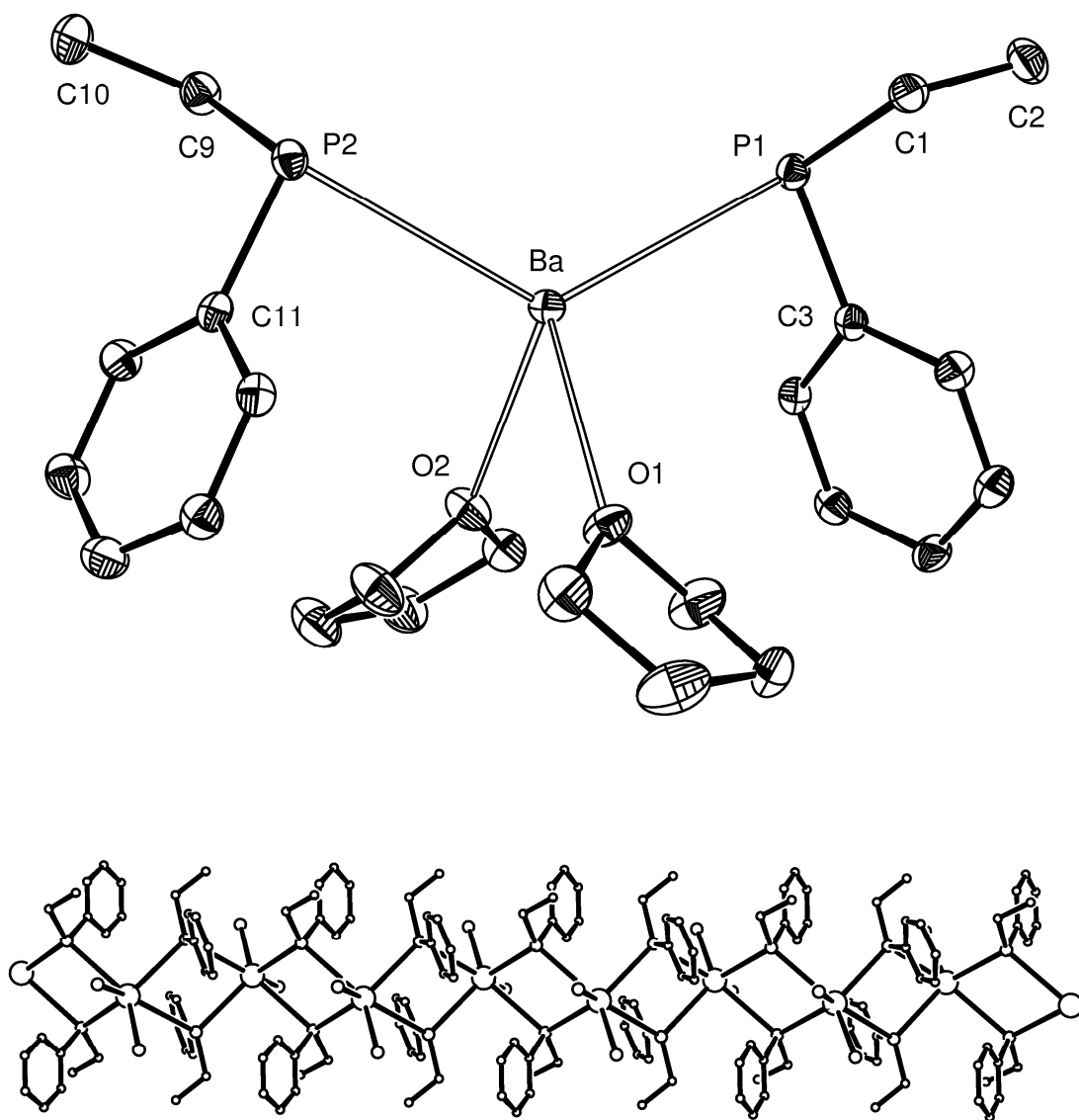


Abb. 58: Molekülstruktur von **53**. Oben: Gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Atome, die durch die beiden kristallografischen Inversionszentren ($1-x, -y, -z$) bzw. ($2-x, -y, -z$) erzeugt werden, sind mit einem nachgestellten 'A' bzw. 'B' gekennzeichnet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Unten: Ausschnitt aus der polymeren Struktur. Alle Atome sind als Kugeln mit willkürlich gewählten Radien dargestellt. Von den THF-Molekülen sind nur die Sauerstoffatome dargestellt, die Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Ba \cdots Ba_A 534,3(1); Ba \cdots Ba_B 539,6(1); Ba-P1 325,23(10); Ba-P1_B 336,02(10); Ba-P2 324,84(10); Ba-P2_A 334,28(10); Ba-O1 276,3(3); Ba-O2 279,1(3); P2-C9 185,4(4); P2-C11 181,0(4); C1-C2 152,8(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: Ba-P1-Ba_B 109,36(3); Ba-P2-Ba_A 108,29(3); Ba-P2-C9 121,63(13); Ba-P2-C11 88,23(12); P1-Ba-P2 123,77(3); P1-Ba-P2_A 90,72(2); P1-Ba-P2_B 70,64(3); P1_B-Ba-P2 89,81(2); P1_B-Ba-P2_A 140,55(3); P2-Ba-P2_B 71,71(3); O1-Ba-O2 67,99(9); C1-P1-C3 103,43(18); C9-P2-C11 103,64(19).

4.3. NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-phosphanide

Verbindung	δ_{PH}	$\delta_{o\text{-H}}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	$\delta_{m\text{-H}}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	$\delta_{p\text{-H}}$ ($^3J_{\text{H,H}}$)	zusätzliche Angaben	Literatur
HPPH ₂	5,29	7,16 (-)	7,04 (-)	6,78 (-)	-	[234]
NaPPH ₂	-	7,48 (-)	6,79 (-)	6,52 (-)	-	[234]
KPPH ₂	-	7,48 (-)	6,80 (-)	6,48 (-)	-	[157]
41	-	7,35 (7,2)	6,82 (7,2)	6,68 (7,2)	-	[169]
42	-	7,39 (6,8)	6,83 (7,0)	6,67 (6,4)	-	[169]
44	-	7,38 (6,6)	6,82 (7,4)	6,65 (7,0)	-	[169]
18	-	7,42 (6,8)	6,97 (7,2)	6,80 (7,6)	siehe Tabelle 6	[169]
45	-	7,35 (7,2)	6,82 (7,4)	6,58 (7,2)	-	[241]
19	-	7,34 (7,3)	6,78 (7,5)	6,53 (6,2)	siehe Tabelle 6	[127]
46	-	7,35 (7,3)	6,80 (7,4)	6,55 (7,2)	-	[241]
47	-	7,38 (6,4)	6,84 (7,2)	6,58 (7,2)	-	[241]
48	-	-	6,59 (-)	-	2,11 { <i>p</i> -CH ₃ }; 2,14 { <i>o</i> -CH ₃ }	[241]
H ₂ PPh	3,90	7,43 (-)	7,21 (-)	7,21 (-)	-	[234]
NaP(H)Ph	2,23	7,16 (-)	6,58 (-)	6,29 (-)	-	[234]
49	3,94	7,12 (-)	6,74 (-)	6,67 (-)	-	[169]
50	2,39	7,11 (6,8)	6,67 (7,2)	6,41 (7,2)	-	[169]
51	2,58	7,19 (6,4)	6,69 (7,6)	6,43 (7,2)	-	[169]
52	2,77	7,24 (6,4)	6,72 (7,6)	6,43 (7,2)	-	[169]
53	-	6,98 (6,8)	6,77 (7,4)	6,33 (7,2)	1,18 (7,4) {CH ₃ }; 1,24 (7,4) {CH ₃ ' } ^a ; 1,97 (6,6) {CH ₂ }	[241]

Tab. 17: ¹H-NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-phosphanide. Alle Verbindungen wurden in [D₈]THF gelöst und bei 25 °C bei 200 MHz oder 400 MHz vermessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in () und in Hz, zugeordnete Fragmente in { } angegeben. ^{a)} Das Signal der Methylgruppe ist in zwei Triplet-Signale aufgespalten.

Verbindung	δ_{i-C}	δ_{o-C}	δ_{m-C}	δ_{p-C}	zusätzliche Angaben	Literatur
HPPh ₂	135,9	134,6	129,2	129,1	-	[234]
NaPPh ₂	156,2	130,6	127,6	119,8	-	[157]
KPPh ₂	158,4	129,5	127,8	118,6	-	[157]
41	149,5	133,4	127,8	122,5	-	[169]
42	154,0	133,5	127,8	120,7	-	[169]
44	151,3	132,4	127,7	121,6	-	[169]
18	148,8	132,8	128,0	123,0	siehe Tabelle 7	[169]
45	153,2	131,2	127,7	120,9	-	[241]
19	153,9	131,2	127,5	120,5	siehe Tabelle 7	[127]
46	153,4	130,9	127,7	120,8	-	[241]
47	154,2	130,5	128,0	120,6	-	[241]
48	148,2	140,1	128,0	130,0	20,9 { <i>p</i> -CH ₃ }; 26,3 { <i>o</i> -CH ₃ }	[241]
H ₂ PPh	129,2	135,4	129,2	128,8	-	[234]
NaP(H)Ph	160,0	130,2	127,2	117,3	-	[234]
49	150,8	135,3	129,1	121,5	-	[169]
50	156,3	130,3	127,1	118,4	-	[169]
51	155,7	130,5	127,3	118,6	-	[169]
52	156,4	130,2	127,8	118,7	-	[169]
53	158,7	126,5	128,4	117,4	16,0 {CH ₂ }; 16,6 {CH ₃ }	[241]

Tab. 18: ¹³C{¹H}-NMR-Daten der Erdalkalimetall-bis-phosphanide. Alle Verbindungen wurden in [D₈]THF gelöst und bei 25 °C bei 50 MHz oder 100 MHz vermessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm und zugeordnete Fragmente in { } angegeben.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J_{\text{P,H}}$	$^1J_{\text{P,C}}$	$^2J_{\text{P,C}}$	$^3J_{\text{P,C}}$	zusätzliche Angaben	Literatur
HPPPh ₂	-41,3	215,4	11,7	16,2	5,9	-	[234]
LiPPPh ₂	-20,2	-	44	18	6	-	[157]
NaPPPh ₂	-23,2	-	45	18	5	-	[157]
KPPPh ₂	-10,0	-	55	18	4	-	[157]
41	-39,7	-	^a	15,6	4,3	-	[169]
42	-27,8	-	^a	18,5	5,3	-	[169]
44	-30,9	-	^a	16,5	5,3	-	[169]
18	-45,2	-	31,5	16,2	5,8	-	[169]
45	-13,1	-	33,8	16,5	5,6	-	[241]
19	-13,9	-	36,0	16,4	5,7	-	[127]
46	-9,8	-	37,3	17,1	5,9	-	[241]
47	5,8	-	43,0	17,2	5,3	-	[241]
48	-22,8	-	38,3	9,1	-	-	[241]
H ₂ PPh	-123,9 ^b	198,7	8,8	16,2	5,9	-	[234]
NaP(H)Ph	-120,9	162,8	44,1	16,2	5,9	-	[234]
49	-131,9	198,5	^a	15,4	5,8	-	[169]
50	-100,8	175,7	34,0	14,8	4,8	-	[169]
51	-93,1	179,3	34,8	14,3	5,2	-	[169]
52	-70,9	183,7	36,4	13,6	4,6	-	[169]
53	-5,6	-	44,0	16,1	5,4	$^1J_{\text{P,C(Et)}} (25,4);$ $^2J_{\text{P,C(Et)}} (6,4)$	[241]

Tab. 19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten, $J_{\text{P,H}}$ - und $J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten der Erdalkalimetall-bis-phosphanide. Alle Verbindungen wurden in $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst und bei 25 °C bei 81 MHz vermessen. Chemische Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in Hz und zum Teil in () angegeben. ^{a)} Auf Grund der Signalbreite konnte keine $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante ermittelt werden. ^{b)} In Verbindung mit **49** gemessener Wert.

5. Weiterführende Betrachtungen

Mit Blick auf die zu Beginn diskutierten Arylcalciumhalogenide ergeben sich die Fragen, ob auch Alkylhalogenide mit aktiviertem Calcium zu Alkylcalciumhalogeniden reagieren können und ob auch metallorganische Verbindungen der Metalle Strontium und Barium durch Direktsynthese herstellbar sind. Diese Fragen sollen in den Unterkapiteln 5.1 und 5.2 erörtert werden.

5.1. Alkylcalciumhalogenide

Gegenüber den Arylcalciumhalogeniden haben die Alkylcalciumhalogenide den entscheidenden Nachteil, dass sie deutlich reaktionsfähiger und damit auch thermisch empfindlicher sind. So beträgt beispielsweise die Halbwertszeit von Methylcalciumiodid ^[44] in THF-Lösung bei Raumtemperatur etwa zehn Stunden. Im Gegensatz zu den Arylcalcium-Verbindungen kann die negative Ladung des Carbanions nur schlecht durch die Alkylgruppe stabilisiert werden. Das führt zu deutlich ionischeren Verbindungen, die zum einen schwerer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind und zum anderen leichter THF und andere Ether spalten können. Die Tatsache, dass die Halogen-Kohlenstoff-Bindung in Halogenalkanen leichter polarisierbar ist, erleichtert während der Direktsynthese die *Wurtz*-Reaktion mit noch nicht umgesetztem Halogenalkan. Alle Versuche, Alkylcalciumiodide herzustellen, lieferten neben Calciumdiiodid(thf)₄ nur Etherspalt- und *Wurtz*-Kopplungsprodukte. Auch Alkenylcalciumhalogenide, beispielsweise durch die Reaktion von Calcium mit β -Bromstyrol, konnten bislang nicht erhalten werden.

5.2. Arylverbindungen des Strontiums und des Bariums

Außer Calcium lösen sich auch die Erdalkalimetalle Strontium und Barium sowie die Lanthanoidmetalle Europium und Ytterbium ^[108] in flüssigem Ammoniak und sind auf diese Weise in eine aktive Form überführbar. Im Fall von Calcium konnte bei Raumtemperatur keine Redoxreaktion mit flüssigem Ammoniak beobachtet werden, während Strontium und Barium ^[77] langsam mit Ammoniak reagieren. Strontium setzt sich mit Ammoniak oberhalb von 0 °C langsam unter Wasserstoffentwicklung zu Sr(NH₂)₂ um,

Barium ist noch reaktiver und bildet unterhalb von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von einer Stunde etwa 1 % $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ ^[111]. Diese Amide erweisen sich bei den nachfolgenden Direktsynthesen als störend, da sie in der Lage sind, von den Arylerdalkalimetallhalogeniden deprotoniert zu werden und Imid- oder Nitrid-haltige Cluster bilden könnten. Problematisch ist außerdem die Toxizität von Strontium und Barium, wodurch mögliche Anwendungen limitiert werden.

Reaktionen von Iodbenzol konnten bei Strontium und Barium beobachtet werden und auf Grund ihrer höheren Reaktivitäten im Vergleich zum Calcium ^[76] setzt die oxidative Addition bereits bei niedrigeren Temperaturen ein. So reagiert aktiviertes Strontium in THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lebhaft mit Iodbenzol, wobei dieses nach zwei Stunden zu 85 % umgesetzt ist. Erhalten wird eine Lösung von Phenylstrontiumiodid, die sich oberhalb von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Folge der Spaltung des Tetrahydrofurans langsam zersetzt. Beim Abkühlen auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert nur $\text{SrI}_2(\text{thf})_5$ aus, während phenylgruppenreiche Strontium-Verbindungen in Lösung verbleiben. Von diesen konnten zwei NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, deren *i*-Kohlenstoffatome chemische Verschiebungen von 193,0 ppm und 194,5 ppm aufweisen ^[250]. Es kann davon ausgegangen werden, dass in Folge eines *Schlenk*-analogen Gleichgewichts Phenylstrontiumiodid und Diphenylstrontium in Lösung nebeneinander vorliegen. In Diethylether reagiert Strontium nicht mit Iodbenzol.

Aktiviertes Barium verhält sich ähnlich gegenüber Iodbenzol, jedoch findet hier die oxidative Addition bereits bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Umsatz von 80 % innerhalb von drei Stunden statt, oberhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt sich die erhaltene Lösung von Phenylbariumiodid schnell. Durch fraktionierte Kristallisation bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte *Langer* ^[250] nach Abtrennung von $\text{BaI}_2(\text{thf})_5$ einige Kristalle des phenylgruppenreichen und sauerstoffzentrierten Clusters $[\{\text{BaPh}_2(\text{thf})_2\}_4\{\text{BaO}(\text{thf})\}]$ isolieren. Das bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommene $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung liefert ein breites, sehr stark tieffeldverschobenes Signal bei ungefähr 210 ppm, das den *i*-Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen zugeordnet werden kann.

Ytterbium verhält sich dem Calcium sehr ähnlich, es reagiert mit Ammoniak bei Raumtemperatur nicht und lässt sich mit Iodbenzol in THF bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ nahezu quantitativ umsetzen. Die erhaltene Lösung ist ebenfalls bei Raumtemperatur längerfristig stabil, beim Abkühlen auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert jedoch ausschließlich $\text{YbI}_2(\text{thf})_5$ aus. Phenylgruppenreiche Ytterbium-Verbindungen konnten bislang nicht isoliert werden. Oxidative Additionen an Europium wurden noch nicht durchgeführt.

III. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die folgenden Ergebnisse erzielt werden.

1.) Calcium lässt sich durch Auflösen in flüssigem Ammoniak und anschließendem Entfernen des Ammoniaks im Vakuum in eine aktivierte Form überführen, das in Direktsynthesen mit Halogenarenen in THF unter oxidativer Addition zu Arylcalciumhalogeniden reagiert.

2.) Bei der Direktsynthese reagieren Iodarene besonders schnell mit aktiviertem Calcium und als Reaktionsprodukte konnten Phenylcalciumiodid(dme)₂(thf), 1-Naphthylcalciumiodid(thf)₄, 4-Iodphenylcalciumiodid(thf)₄·2THF, 4-Chlorphenylcalciumiodid(thf)₄, 4-Fluorphenylcalciumiodid(thf)₄·THF, 4-(Dimethylamino)-phenylcalciumiodid(thf)₄·THF und 4-Methoxyphenylcalciumiodid(thf)₄ in guten Ausbeuten isoliert werden. Bromarene reagieren langsamer und unselektiver mit Calcium und es wurden die Verbindungen Phenylcalciumbromid(thf)₄ und [1-Naphthylcalciumbromid(thf)₃]₂ in mäßigen Ausbeuten erhalten. Chlor- und Fluorarene reagieren nicht mit aktiviertem Calcium.

3.) Charakteristisch für die Arylcalciumhalogenide sind die in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren gefundenen, stark tieffeldverschobenen Resonanzen der *i*-Kohlenstoffatome der Arylgruppen, deren Ursache in der hohen Ionizität der Metall-Kohlenstoff-Bindung liegt. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an Phenylcalciumiodid(dme)₂(thf), 1-Naphthylcalciumiodid(thf)₄ und Phenylcalciumbromid(thf)₄ zeigen, dass diese Verbindungen im kristallinen Zustand mononuklear vorliegen und sich die Arylgruppe und das Halogenatom am Calciumatom in *trans*-Anordnung zueinander befinden. [1-Naphthylcalciumbromid(thf)₃]₂ ist ein dinukleares Molekül, dessen Calciumatome über zwei Bromatome miteinander verknüpft sind. Anhand von 4-Chlorphenylcalciumiodid(thf)₄ und 1-Naphthylcalciumiodid(thf)₄ konnte die thermische Instabilität der Arylcalciumhalogenide und die Spaltung von THF in das jeweilige Aren, Ethen und Calciumethenolat mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und nach Derivatisierung mittels Gaschromatografie nachgewiesen werden. Die Existenz eines *Schlenk*-analogen Gleichgewichts (Dismutation) lässt sich bei 4-(Dimethylamino)-phenylcalciumiodid(thf)₄·THF und 4-Methoxyphenylcalciumiodid(thf)₄ in THF-Lösung NMR-spektroskopisch durch die Koexistenz von Bis-[4-(dimethylamino)-phenyl]-calcium und Bis-[4-methoxyphenyl]-calcium zeigen.

4.) Die Reaktion von Arylcalciumiodiden mit Kaliumamiden und -phosphaniden führt zu heteroleptischen Verbindungen, in denen das Iodidion durch eine Amid- oder Phosphanid-Gruppe substituiert ist und die in bestimmten Fällen nicht der Dismutation unterliegen. Auf diese Weise konnten Phenylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf)₃, 1-Naphthylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf)₃ und Phenylcalcium-(diphenylphosphanid)(thf)₄·THF synthetisiert werden. Kalium-(bis-[N,N'-trimethylsilyl]-benzamidinat) ergibt mit Phenylcalciumiodid in geringer Ausbeute [(4,4-Diphenyl-2,6-bis-{1,2-phenylen}-1,3,5-triazacyclohexa-2,5-dien-1-yl)-dicalciumiodid](thf)₆·PhMe, in dem zwei *ortho*-metallierte Phenylgruppen gefunden werden. Dieses Dihydrotriazinid-Derivat entsteht aus dem Bis-(N,N'-trimethylsilyl)-benzamidinat durch Trimerisierung von langsam freiwerdendem Benzonitril. Die dirigierte *ortho*-Metallierung von 1,3-Dimethoxybenzol mit Phenylcalciumiodid führt nach teilweise stattfindender Dismutation zu [Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)-dicalciumiodid](thf)₃.

5.) Die Direktsynthese in Diethylether gelingt mit aktiviertem Calcium und Iodbenzol, jedoch nicht mit anderen Iod- oder Bromarenen. Das *Schlenk*-analoge Gleichgewicht liegt nahezu vollständig auf der Seite der homoleptischen Verbindungen, so dass nach Entfernen des Calciumdiiodids und anschließend erfolgter, partieller Spaltung des Diethylethers die sauerstoffzentrierte Cluster-Verbindung [Tetrakis-{diphenylcalcium(OEt₂)}·{Calciumoxid(OEt₂)}] isoliert werden konnte.

6.) Die Reaktion von Phenylcalciumiodid mit Kalium-(diphenylamid) führt nach Dismutation von intermediär gebildetem Phenylcalcium-(diphenylamid) zur Bildung von homoleptischem Calcium-bis-(diphenylamid)(dme)₂ und Diphenylcalcium, wobei letzteres nicht isoliert werden konnte. Magnesium-bis-(diphenylamid)(thf)₂·THF ist durch Metallierung von Diphenylamin mit Diphenylmagnesium zugänglich, Strontium-bis-(diphenylamid)(thf)₄·THF und Barium-bis-(diphenylamid)(thf)₄·THF wurden aus den jeweiligen Erdalkalimetall-diiodiden und Kalium-(diphenylamid) durch Salzmetathese erhalten. Alternativ lässt sich Diphenylamin auch mit Strontium und Barium in siedendem THF deprotonieren. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an den Erdalkalimetall-bis-(diphenylamiden) zeigen, dass ihre Ether-Addukte als mononukleare Verbindungen kristallisieren, für die planar umgebene Stickstoffatome und gewinkelte N-M-N-Fragmente charakteristisch sind. Kalium-(diphenylamid) selbst wird aus THF als dinuklear

aufgebautes $[\text{Kalium}-(\text{diphenylamid})(\text{thf})_3]_2$ erhalten, während aus 1,4-Dioxan das polymere Schichten bildende $[\text{Kalium}-(\text{diphenylamid})(\text{dx})_2 \cdot \text{DX}]_\infty$ gewonnen wird.

7.) Die Erdalkalimetall-bis-(phenylamide) (Anilide) konnten durch Salzmetathese aus den entsprechenden Erdalkalimetalldiiodiden und Kalium-(phenylamid) hergestellt werden. Magnesium-bis-(phenylamid)(thf) besitzt eine noch unbekannte Struktur und ist aus Diethylmagnesium und Anilin zugänglich. $[\text{Calcium-bis}-(\text{phenylamid})]_4(\text{thf})_8$ liegt als tetranukleares Molekül vor, während $[\text{Strontium-bis}-(\text{phenylamid})(\text{thf})_2]_\infty$ und $[(\text{Barium-bis}\{-\text{phenylamid}\})(\text{thf})_{3/2} \cdot 5/8\text{THF}]_\infty$ im kristallinen Zustand polymere Stränge bilden. In allen drei Verbindungen fungiert das Anilid-Anion als Brückenligand. Die Anilide weisen ein ähnliches Reaktionsverhalten wie die Erdalkalimetall-bis-(diphenylamide) auf, jedoch sind sie deutlich schwerer löslich als diese.

8.) Substituierte Phenylamide des Calciums können ebenfalls durch Salzmetathese dargestellt werden und zeigen eine reichhaltige Strukturchemie. Während Calcium-bis-(*N*-methylphenylamid)(thf)₄ mononuklear mit einem nahezu linearen N-Ca-N-Fragment kristallisiert, ist $[\text{Calcium-bis}-(2,4,6\text{-trimethylphenylamid})]_3(\text{thf})_6$ ein trinukleares Molekül, dessen Calciumatome über sechs verbrückend wirkende 2,4,6-Trimethylphenylamid-Gruppen miteinander verknüpft sind. Der bislang wenig genutzte 2,6-Difluorphenylamid-Ligand bildet mit Calcium das zweikernige $[\text{Calcium-bis}-(2,6\text{-difluorphenylamid})]_2(\text{thf})_5 \cdot 2\text{THF}$ mit drei verbrückenden und einer terminal gebundenen 2,6-Difluorphenylamid-Gruppe. Selbst ein Überschuss an Kalium-(2,6-difluorphenylamid) ist nicht in der Lage, das Iodid in Strontiumdiiodid vollständig zu substituieren, so dass heteroleptisches $[\text{Tris}-(2,6\text{-difluorphenylamido})\text{-distrontiumiodid}](\text{thf})_6 \cdot \text{THF}$ mit drei verbrückenden 2,6-Difluorphenylamid-Gruppen und einem terminal gebundenen Iodidion erhalten wird. $[\text{Barium-bis}-(2,6\text{-difluorphenylamid})(\text{thf})_2]_\infty$ bildet polymere Stränge, wobei mit jedem Bariumatom zusätzlich zwei Fluoratome wechselwirken.

9.) Die mononuklear aufgebauten Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) Calcium-bis-(diphenylphosphanid)(thf)₄, Strontium-bis-(diphenylphosphanid)(thf)₄ und Barium-bis-(diphenylphosphanid)(thf)₅ lassen sich aus den jeweiligen Erdalkalimetalldiiodiden und Kalium-(diphenylphosphanid) durch Salzmetathese herstellen. Alternativ besteht die Möglichkeit, sekundäre Phosphane mit Strontium und Barium in siedendem THF zu deprotonieren. In ihnen sind die Phosphoratome pyramidal umgeben und an das

Erdalkalimetallatom in *trans*-Position zueinander koordiniert. Im sterisch überladenen Barium-bis-(bis-[2,4,6-trimethylphenyl]-phosphanid)(thf)₄ findet man planar umgebene Phosphoratome. ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine mit ansteigendem Radius des Erdalkalimetalls zunehmende Tieffeldverschiebung der Resonanz der Phosphoratome.

10.) Magnesium-bis-(diphenylphosphanid) reagiert mit einem Äquivalent Kalium-(diphenylphosphanid) unter Bildung von heterobimetallischem [Kalium-(tris-{diphenylphosphanido}-magnesiato)(thf)(OEt₂)]_∞, in dem drei Diphenylphosphanid-Gruppen und ein Molekül THF an das Magnesiumatom koordinieren. [Dikalium-(tetrakis-{diphenylphosphanido}-magnesiato)(dx)·1/2DX]_∞ wird aus 1,4-Dioxan-Lösung mit zwei Äquivalenten Kalium-(diphenylphosphanid) erhalten. In dieser Verbindung ist das Magnesiumatom verzerrt tetraedrisch von vier Diphenylphosphanid-Anionen umgeben. In beiden, polymer vorliegenden Verbindungen sind die Kaliumatome an Diethylether beziehungsweise partiell an 1,4-Dioxan, an mindestens zwei Diphenylphosphanid-Gruppen und zusätzlich an Phenylgruppen über π -Wechselwirkungen gebunden.

11.) Die Erdalkalimetall-bis-(phenylphosphanide) sind aus den jeweiligen Erdalkalimetall-diiodiden und Kalium-(phenylphosphanid) in THF erhältlich. [Magnesium-bis-(phenylphosphanid)]₄(thf)₆ konnte durch Metallierung von Phenylphosphan mit Diethylmagnesium hergestellt werden und kristallisiert als tetranuklearer Cluster mit drei chemisch nicht äquivalenten Phenylphosphanid-Gruppen. Während zu den Molekülstrukturen von Calcium-bis-(phenylphosphanid)(thf)₃ und Barium-bis-(phenylphosphanid)(thf) nur Indizien vorliegen, handelt es sich bei [Strontium-bis-(phenylphosphanid)(thf)₂]_∞ um ein eindimensionales Koordinationspolymer im kristallinen Zustand, in dem die Strontiumatome über Phenylphosphanid-Brücken miteinander verknüpft sind. [Barium-bis-(*P*-ethylphenylphosphanid)(thf)₂]_∞ besitzt eine vergleichbare Struktur. Die Signale der Phosphoratome in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren sind im Vergleich zu denen der Erdalkalimetall-bis-(diphenylphosphanide) deutlich hochfeldverschoben, zeigen aber wie diese eine zunehmende Tieffeldverschiebung mit ansteigendem Radius des Erdalkalimetalls.

IV. Experimenteller Teil

Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 20 namentlich mit der im Text verwendeten Nummerierung, der hausinternen Bezeichnung und der CCDC-Nummer zusammengefasst und wurden bereits publiziert. In der angegebenen Literatur können Informationen zu den verwendeten Arbeitstechniken und Analysemethoden, die Beschaffung der Ausgangsverbindungen, die Synthesevorschriften sowie die analytischen und kristallografischen Daten nachgelesen werden.

Nr.	Verbindung	hausinterne Bezeichnung	CCDC-Nummer	Literatur
1	Phenylcalciumiodid(thf) ₄ ^a	-	^b	[67]
2	Phenylcalciumiodid(dme) ₂ (thf)	fo2643	CCDC-294261	[67]
3	Phenylcalciumbromid(thf) ₄	fo2676	CCDC-605500	[67]
4	Calciumdiiodid(dme) ₂ (thf)	fo2720	^b	[251]
5	1-Naphthylcalciumiodid(thf) ₄	fo2938	CCDC-627216	[144]
6	[1-Naphthylcalciumbromid(thf) ₃] ₂	fo3220	CCDC-660010	[143]
7	Calciumdibromid(thf) ₄ ·Naphthalin	fo3200	CCDC-660012	[143]
8	4-Iodphenylcalciumiodid(thf) ₄ ·2THF	^c	-	[144]
9	4-Chlorphenylcalciumiodid(thf) ₄	^c	-	[144]
10	4-Fluorphenylcalciumiodid(thf) ₄ ·THF	^c	-	[144]
11	4-(Dimethylamino)-phenylcalciumiodid(thf) ₄ ·THF	^c	-	[144]
12	4-Methoxyphenylcalciumiodid(thf) ₄	^c	-	[144]
13	Bis-[4-(dimethylamino)-phenyl]-calcium ^d	-	-	[144]
14	Bis-[4-methoxyphenyl]-calcium ^d	-	-	[144]
15	Phenylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf) ₃	fo2834	CCDC-614668	[127]
16	1-Naphthylcalcium-(bis-[trimethylsilyl]-amid)(thf) ₃	fo2985	CCDC-660011	[143]
17	[(4,4-Diphenyl-2,6-bis-{1,2-phenylen}-1,3,5-triazacyclohexa-2,5-dien-1-yl)-dicalciumiodid](thf) ₆ ·PhMe	fo2896	CCDC-626352	[127]

Tab. 20: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Verbindungen. ^{a)} Diese Verbindungen wurden der Vollständigkeit halber mit aufgenommen, sie sind jedoch literaturbekannt und hinreichend charakterisiert. ^{b)} Von diesen Verbindungen sind keine CCDC-Nummern bekannt. ^{c)} Von diesen Verbindungen konnten keine röntgenfähigen Einkristalle erhalten werden. ^{d)} Diese Verbindungen wurden nicht in fester Form isoliert. ^{e)} Diese Verbindungen sind bereits bekannt und im Rahmen dieser Arbeit wurden analytischen Daten ergänzt.

Nr.	Verbindung	hausinterne Bezeichnung	CCDC-Nummer	Literatur
18	[Ethylmagnesium-(diphenylphosphanid)(thf)] _∞	fo3150	CCDC-664834	[169]
19	Phenylcalcium-(diphenylphosphanid)(thf) ₄ ·THF	fo2838	CCDC-614669	[127]
20	[Tetrakis-{diphenylcalcium(OEt ₂)}· {Calciumoxid(OEt ₂)}]	fo2894	CCDC-626353	[127]
21	[Tris-(2,6-dimethoxyphenyl)-dicalciumiodid](thf) ₃	fo2928	CCDC-624778	[163]
22	[Kalium-(diphenylamid)(thf) ₃] ₂ ^c	fo3116	^b	[224]
23	[Kalium-(diphenylamid)(dx) ₂ ·DX] _∞	fo3088	^b	[225]
24	Kalium-(phenylamid)(thf) _x ^c	^c	-	[179]
25	Kalium-(2,4,6-trimethylphenylamid) ^d	-	-	[190]
26	Kalium-(<i>N</i> -methylphenylamid) ^d	-	-	[178]
27	[Kalium-(2,6-difluorphenylamid)(dx) _{3/2} ·1/2DX] _∞	fo3215	CCDC-666447	[226]
28	Magnesium-bis-(diphenylamid)(thf) ₂ ·THF ^c	fo3051	CCDC-637915	[206]
29	Calcium-bis-(diphenylamid)(dme) ₂	fo3030	CCDC-637916	[206]
30	Strontium-bis-(diphenylamid)(thf) ₄ ·THF	fo3045	CCDC-637917	[206]
31	Barium-bis-(diphenylamid)(thf) ₄ ·THF	fo3039	CCDC-637918	[206]
32	Magnesium-bis-(phenylamid)(thf)	^c	-	[227]
33	[Calcium-bis-(phenylamid)] ₄ (thf) ₈	fo3160	CCDC-646883	[227]
34	[Strontium-bis-(phenylamid)(thf) ₂] _∞	fo3083	CCDC-646884	[227]
35	[(Barium-bis-{phenylamid})(thf) _{3/2} ·5/8THF] _∞	fo3084	CCDC-646885	[227]
36	Calcium-bis-(<i>N</i> -methylphenylamid)(thf) ₄	fo3228	CCDC-666448	[226]
37	[Calcium-bis-(2,4,6-trimethylphenylamid)] ₃ (thf) ₆	fo3189	CCDC-666449	[226]
38	[Calcium-bis-(2,6-difluorphenylamid)] ₂ (thf) ₅ ·2THF	fo3198	CCDC-666450	[226]
39	[Tris-(2,6-difluorphenylamido)- distrontiumiodid](thf) ₆ ·THF	fo3236	CCDC-666451	[226]
40	[Barium-bis-(2,6-difluorphenylamid)(thf) ₂] _∞	fo3221	CCDC-666452	[226]
41	Magnesium-bis-(diphenylphosphanid)(thf) _x ^c	^c	-	[81]
42	[Kalium-(tris-{diphenylphosphanido}- magnesiato)(thf)(OEt ₂)] _∞	fo3199	CCDC-664837	[169]
43	[Dikalium-(tetrakis-{diphenylphosphanido}- magnesiato)(thf)·1/2THF·Et ₂ O] _∞	fo3210	CCDC-664838	[169]
44	[Dikalium-(tetrakis-{diphenylphosphanido}- magnesiato)(dx)·3/2DX] _∞	fo3235	CCDC-664839	[169]
45	Calcium-bis-(diphenylphosphanid)(thf) ₄	fo3100	CCDC-645029	[241]
46	Strontium-bis-(diphenylphosphanid)(thf) ₄	fo3115	CCDC-645030	[241]
47	Barium-bis-(diphenylphosphanid)(thf) ₅	fo3144	CCDC-645031	[241]

Tab. 20: Fortsetzung.

Nr.	Verbindung	hausinterne Bezeichnung	CCDC-Nummer	Literatur
48	Barium-bis-(bis-[2,4,6-trimethylphenyl]-phosphanid)(thf) ₄	fo3073	CCDC-645032	[241]
49	[Magnesium-bis-(phenylphosphanid)] ₄ (thf) ₆	fo3197	CCDC-664835	[169]
50	Calcium-bis-(phenylphosphanid)(thf) ₃	^c	-	[169]
51	[Strontium-bis-(phenylphosphanid)(thf) ₂] _∞	fo3166	CCDC-664836	[169]
52	Barium-bis-(phenylphosphanid)(thf)	^c	-	[169]
53	[Barium-bis-(<i>P</i> -ethylphenylphosphanid)(thf) ₂] _∞	fo3099	CCDC-645033	[241]

Tab. 20: Fortsetzung.

V. Literaturverzeichnis

- [1] D. Seyfarth, *Organometallics* **2006**, 25, 2-24.
- [2] D. Seyfarth, *Organometallics* **2001**, 20, 2940-2955.
- [3] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 4.
- [4] V. Grignard, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1900**, 130, 1322-1324.
- [5] V. Grignard, *Ann. Chim.* **1901**, 24, 433-490.
- [6] F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 1-14.
- [7] W. E. Lindsell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel, *Magnesium, Calcium, Strontium and Barium*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1982**, 1, 155-252.
- [8] W. E. Lindsell in E. W. Abel, F. G. A. Stone und G. Wilkinson, *Magnesium, Calcium, Strontium and Barium*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford, **1995**, 1, 57-127.
- [9] J. H. Zhang, C. C. K. Keh, C. J. Li, A. Yanagisawa, K. Oshima, T. Takahashi, Y. Liu, M. Shimizu, *Product Class 6. Magnesium Compounds*, in *Science of Synthesis*, Georg Thieme, Stuttgart, **2004**, 7, 503-675.
- [10] K. Nützel, *Methoden zur Herstellung und Umwandlung magnesiumorganischer Verbindungen*, in *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1973**, XIII/2a, 47-527.
- [11] H. G. Richey, *Grignard Reagents New Developments*, Wiley, Chicester, **2000**.
- [12] J. J. Eisch, *Organometallics* **2002**, 21, 5439-5463.
- [13] B. J. Wakefield, *Organomet. Chem. Rev.* **1966**, 1, 131-156.
- [14] H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2161-2175.
- [15] H. Normant, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 30, 463-498.
- [16] E. Beckmann, *Chem. Ber.* **1905**, 38, 904-906.
- [17] Z. C. Glacet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1938**, 5, 895-900.
- [18] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 2463-2467.
- [19] H. Gilman, J. C. Bailie, *J. Org. Chem.* **1937**, 2, 84-94.
- [20] H. Gilman, A. L. Jacoby, H. Ludeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2336-2338.
- [21] H. Gilman, A. L. Jacoby, H. A. Pacevitz, *J. Org. Chem.* **1938**, 3, 120-124.
- [22] H. Gilman, R. H. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2046-2048.
- [23] H. Gilman, L. A. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 520-522.

- [24] F. A. Cotton, G. W. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1980**, 286.
- [25] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, H. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 434-443.
- [26] E. O. Fischer, G. Stölzle, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2187-2193.
- [27] R. Zerger, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 7-17.
- [28] R. A. Andersen, J. M. Boncella, C. J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H. V. Volden, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, C49-C52.
- [29] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, 9, 1345-1362.
- [30] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023-1036.
- [31] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 41-77.
- [32] M. L. Hays, T. P. Hanusa, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 40, 117-170.
- [33] T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 329-367.
- [34] T. P. Hanusa, *Organometallics* **2002**, 21, 2559-2571.
- [35] P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 217-295.
- [36] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1-17.
- [37] P. Jutzi, N. Burfold in A. Togni, R. L. Halterman, *Metallocenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 1, 3-54.
- [38] P. Jutzi, N. Burfold, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969-990.
- [39] D. Bryce-Smith, A. C. Skinner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 577-585.
- [40] R. Masthoff, H. Schüler, G. Krieg, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 37-43.
- [41] R. Masthoff, C. Viero, *J. Prakt. Chem.* **1968**, 38, 182-189.
- [42] N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *Tetrahedron* **1973**, 29, 1069-1071.
- [43] N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4268-4270.
- [44] N. Kawabata, A. Matsumura, S. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3403-3406.
- [45] K. Mochida, H. Ogawa, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 243, 131-135.
- [46] K. Mochida, T. Yamanishi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 247-252.
- [47] M. A. Zemlyanichenko, N. I. Sheverdina, V. A. Chernoplekova, K. A. Kocheshkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1972**, 42, 841-843.
- [48] I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, 210, 1134-1135.
- [49] I. E. Paleeva, N. I. Sheverdina, K. A. Kocheshkov, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, 44, 1135-1137.
- [50] P. R. Markies, T. Nomoto, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1991**, 10, 3826-3837.

- [51] J. J. Eisch, R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Academic Press, New York, **1981**, 2, 101.
- [52] B. G. Gowenlock, W. E. Lindsell, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1977**, 1-73.
- [53] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 724-726.
- [54] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961-1962.
- [55] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, 15, 4971-4976.
- [56] D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 365-367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354-357.
- [57] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 241-242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 217-219.
- [58] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, 20, 1044-1046.
- [59] S. Harder, S. Müller, E. Hübner, *Organometallics* **2004**, 23, 178-183.
- [60] S. Harder, F. Feil, *Organometallics* **2002**, 21, 2268-2274.
- [61] F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, 19, 5010-5015.
- [62] V. Knapp, G. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 187-190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 183-186.
- [63] S. O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6021-6025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5871-5875.
- [64] C. Ruspic, S. Harder, *Organometallics* **2005**, 24, 5506-5508.
- [65] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1159-1161.
- [66] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 624-627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 609-612.
- [67] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2006**, 25, 3496-3500.
- [68] J. Langer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 853-855.
- [69] M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3063-3065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2975-2977.
- [70] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761-2774.
- [71] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1994-2001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1950-1956.

- [72] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292-6306.
- [73] K. Mochida, *Product Class 7. Calcium Compounds*, in *Science of Synthesis*, Georg Thieme, Stuttgart, **2004**, *7*, 677-684.
- [74] N. Miyoshi, *Product Class 8. Strontium Compounds*, in *Science of Synthesis*, Georg Thieme, Stuttgart, **2004**, *7*, 685-694.
- [75] A. Yanagisawa, *Product Class 9. Barium Compounds*, in *Science of Synthesis*, Georg Thieme, Stuttgart, **2004**, *7*, 695-733.
- [76] H. Gilman, F. Schulze, *Bull. Soc. Chim.* **1927**, *41*, 1333-1336.
- [77] R. Juza, H. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *324*, 278-286.
- [78] H. Jacobs, C. Hadenfeldt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 132-140.
- [79] R. Juza, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 290-300.
- [80] A. R. Utke, R. T. Sanderson, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1261-1264.
- [81] K. Issleib, H. J. Deylig, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 946-951.
- [82] H. O. Fröhlich, *Z. Chem.* **1975**, *15*, 316-317.
- [83] M. Westerhausen, *Trends Organomet. Chem.* **1997**, *2*, 89-105.
- [84] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157-210.
- [85] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli, R. Moseler, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2959-2964.
- [86] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96-101.
- [87] M. Westerhausen, J. Greul, H. D. Hausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1295-1305.
- [88] B. A. Vaartstra, J. C. Huffman, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 121-125.
- [89] S. R. Drake, D. J. Otway, S. P. Perlepes, *Main Group Met. Chem.* **1991**, *14*, 243-256.
- [90] S. R. Drake, D. J. Otway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 517-519. Erratum: S. R. Drake, D. J. Otway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1060.
- [91] R. L. Kuhlmann, B. A. Vaartstra, K. G. Caulton, *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 8-10.
- [92] J. M. Boncella, C. J. Coston, J. K. Cammack, *Polyhedron* **1991**, *10*, 769-770.
- [93] Y. Tang, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2014-2022.

- [94] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1141-1142.
- [95] A. D. Frankland, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2435-2436.
- [96] M. Gillett-Kunnath, W. Teng, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4862-4870.
- [97] W. Vargas, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5602-5608.
- [98] C. Ligoux, *Ann. Chim.* **1942**, *17*, 100-180.
- [99] R. Masthoff, G. Krieg, C. Viero, Z. Anorg. Allg. Chem. **1969**, *364*, 316-321.
- [100] E. Hey, L. M. Engelhardt, C. L. Raston, A. H. White, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 61-62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 81-82.
- [101] H. H. Karsch, M. Reisky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 905-911.
- [102] K. Izod, W. Clegg, S. T. Liddle, *Organometallics* **2000**, *19*, 3640-3643.
- [103] S. Blair, K. Izod, W. Clegg, R. W. Harrington, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8526-8531.
- [104] S. Blair, K. Izod, W. Clegg, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3886-3893.
- [105] M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiu, *Organometallics* **2007**, *26*, 2953-2956.
- [106] H. Bönemann, B. Bogdanovic, R. Brinkman, N. Egeler, R. Benn, I. Topalovic, K. Seevogel, *Main Group Met. Chem.* **1990**, *13*, 341-362.
- [107] T. C. Wu, H. Xiong, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5045-5051.
- [108] M. C. R. Symmons, *Chem. Soc. Rev.* **1976**, *5*, 337-358.
- [109] H. Moissan, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1898**, *127*, 685-693.
- [110] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, *30*, 653-668.
- [111] W. Biltz, G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, *114*, 241-265.
- [112] N. Mammano, M. J. Sienko, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 534-535.
- [113] R. Fittig, *Ann. Chem.* **1862**, *121*, 361-365.
- [114] J. F. Garst, J. M. Deutch, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2490-2490.
- [115] J. F. Garst, B. L. Swift, D. W. Snith, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 234-241.
- [116] J. F. Garst, B. L. Swift, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 241-250.
- [117] J. F. Garst, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 95-97.
- [118] H. M. Walborsky, J. Rachon, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1896-1897.
- [119] H. M. Walborsky, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 286-293.

- [120] A. Maercker, W. Demuth, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 90-92; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12, 75-76.
- [121] M. E. Jung, R. B. Blum, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 43, 3791-3794.
- [122] W. Schlenk, W. Schlenk, *Chem. Ber.* **1929**, 62, 920-924.
- [123] R. L. Letsinger, D. F. Pollard, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 6079-6085.
- [124] A. Maercker, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1002-1019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 972-989.
- [125] J. Guan, T. Dube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, 19, 4820-4827.
- [126] R. F. Cunico, C. P. Kuan, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5410-5413.
- [127] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, 26, 1077-1083.
- [128] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, *J. Chem. Soc.* **1971**, 184-189.
- [129] G. J. Martin, B. Mechin, M. L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 177-180.
- [130] H. J. Reich, D. P. Green, M. A. Medina, W. S. Goldenberg, B. Ö. Gudmundsson, R. R. Dykstra, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7201-7210.
- [131] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1984**, 284-287.
- [132] S. Harder, F. Feil, T. Repo, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1991-1999.
- [133] L. F. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- [134] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5320-5324.
- [135] G. D. Stucky, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1002-1003.
- [136] M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, 4, 2117-2121.
- [137] A. Domenicano, A. Vaciago, C. A. Coulson, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1630-1641.
- [138] A. Domenicano, P. Murray-Rust, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 24, 2283-2286.
- [139] K. M. Fromm, *Cryst. Eng. Commun.* **2002**, 4, 318-322.
- [140] K. M. Fromm, W. Maudez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3440-3444.
- [141] K. F. Tesh, D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2409-2417.
- [142] D. B. Dell'Amico, C. Bradicich, L. Labella, F. Marchetti, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1659-1665.
- [143] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 221-227.
- [144] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Synthesis* **2007**, 725-730.
- [145] M. Fossatelli, R. den Besten, H. D. Verkruijsse, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 527-528.

- [146] G. Bruhat, V. Thomas, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1926**, 183, 297-299.
- [147] B. Conway, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. Weatherstone, *Dalton Trans.* **2005**, 1532-1544.
- [148] D. J. Burkey, E. K. Alexander, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1994**, 13, 2773-2786.
- [149] D. Stalke, M. Wedler, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, C1-C5.
- [150] F. W. Swamer, G. A. Reynolds, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1951**, 16, 43-46.
- [151] J. J. Ritter, R. D. Anderson, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 208-210.
- [152] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, M. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53B, 117-125.
- [153] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1584-1586.
- [154] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **2000**, 19, 1556-1566.
- [155] A. Damiani, E. Giglio, A. Ripamonti, *Acta Cryst.* **1965**, 19, 161-168.
- [156] K. Issleib, F. Krech, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 21-33.
- [157] Y. Yokoyama, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 3485-3489.
- [158] M. Westerhausen, A. Pfitzner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 487, 187-195.
- [159] L. J. Guggenberger, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5344-5345.
- [160] L. J. Guggenberger, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5375-5378.
- [161] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 903-913.
- [162] Y. L. Zhao, C. S. Lin, R. Q. Zhang, R. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 194322/1-194322/6.
- [163] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1642-1647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1618-1623.
- [164] R. Fischer, *persönliche Mitteilung*.
- [165] A. E. H. Wheatley, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 265-273.
- [166] H. Dietrich, D. Rewicki, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 281-289.
- [167] G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Chem. Ber.* **1938**, 71, 1903-1912.
- [168] C. Banzatti, N. Carfagna, R. Commisso, F. Heidempergher, L. Pegrassi, P. Melloni, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1466-1471.
- [169] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1397-1405.
- [170] W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2004**, 23, 2694-2700.
- [171] W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **2004**, 23, 952-956.
- [172] J. A. Darr, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5704-5708.

- [173] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, C. J. Huffman, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5572-5579.
- [174] S. Chadwick, U. Englich, B. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4718-4725.
- [175] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 851-856.
- [176] K. Ruhlandt-Senge, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 351-385.
- [177] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 135-179.
- [178] D. M. Barnhart, D. L. Clark, S. K. Gumbine, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1695-1699.
- [179] F. W. Bergstrom, I. M. Granara, V. Erickson, *J. Org. Chem.* **1942**, *7*, 98-102.
- [180] F. F. Cheshko, I. A. Goncharenko, **1971**, *Patent SU 320499* 19711104.
- [181] W. Seidel, W. Reichardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *404*, 225-229.
- [182] L. A. Villanueva, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics* **1994**, *13*, 3921-3931.
- [183] M. Tayebani, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 3639-3641.
- [184] M. T. Gamer, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Organometallics* **2001**, *20*, 4230-4236.
- [185] P. B. Hitchcock, A. V. Khvostov, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 198-204.
- [186] E. Hevia, J. R. Perez, D. Miguel, *Organometallics* **2002**, *21*, 1966-1974.
- [187] P. Longi, F. Greco, F. Mapelli, *Chim. Ind.* **1965**, *47*, 951-954.
- [188] M. Kucera, M. Jelinek, **1959**, *Patent CS 89809* 19590415.
- [189] G. Grogler, W. Windemuth, **1966**, *Patent GB 1034152* 19660629.
- [190] D. S. J. Arney, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9448-9460.
- [191] A. M. Domingos, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 517-519.
- [192] M. A. Rodriguez, S. D. Bunge, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, o1123-o1125.
- [193] K. W. Henderson, J. A. Rood, B. C. Noll, *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m2006-m2007.
- [194] K. M. Fromm, *Dalton Trans.* **2006**, 5103-5112.
- [195] K. M. Fromm, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2876-2878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2799-2801.
- [196] I. M. Kolthoff, L. A. Sarver, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 4179-4191.
- [197] R. Kuwano, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6479-6486.
- [198] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 127-140.
- [199] G. Mösges, F. Hampel, M. Kaupp, P. v. P. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10880-10889.

- [200] M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3642-3677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3534-3565.
- [201] R. L. DeKock, M. A. Peterson, L. K. Timmer, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1919-1934.
- [202] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 491-497.
- [203] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7316-7323.
- [204] L. Wharton, R. A. Berg, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2023-2031.
- [205] M. Guido, G. Gigli, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1397-1402.
- [206] M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, H. Görls, D. Walther, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5118-5124.
- [207] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 177-190.
- [208] T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 350-351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 356-357.
- [209] W. J. Grigsby, T. Hascall, J. J. Ellison, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3254-3261.
- [210] P. A. Deck, *Chem. Engineer. News* **2005**, *83*, 8.
- [211] S. Ide, K. Iwasawa, A. Yoshino, T. Yoshida, K. Takahashi, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 675-679.
- [212] D. R. Armstrong, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 409-413.
- [213] M. Fukuyo, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 640-643.
- [214] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 112-119.
- [215] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1360-1366.
- [216] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012-6020.
- [217] L. Seijo, Z. Barandiaran, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3762-3773.
- [218] R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 59-69.
- [219] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403-425.
- [220] R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 250-255.
- [221] R. G. Pearson, *Mod. Coord. Chem.* **2002**, 305-312.
- [222] S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, C. Bavoux, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1065-1070.
- [223] X. He, J. F. Allan, B. C. Noll, A. R. Kennedy, K. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6920-6921.

- [224] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2289.
- [225] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2287-m2288.
- [226] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2008**, 1574-1582.
- [227] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7678-7683.
- [228] E. C. Ashby, R. C. Arnott, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, P29-P31.
- [229] E. C. Ashby, R. C. Arnott, S. Srivastava, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2422-2426.
- [230] G. C. Forbes, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, B. A. Roberts, R. B. Rowlings, *Organometallics* **2002**, *21*, 5115-5121.
- [231] R. E. Mulvey, *Organometallics* **2006**, *25*, 1060-1075.
- [232] G. W. Honeyman, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. C. Sherrington, *Organometallics* **2004**, *23*, 1197-1199.
- [233] E. Hevia, F. R. Kenley, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3347-3353.
- [234] R. Batchelor, T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 674-679.
- [235] A. Zschunke, E. Bauer, H. Schmidt, K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 115-119.
- [236] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, **1960**, 93.
- [237] A. G. Avent, D. Bonafoux, C. Eaborn, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2183-2190.
- [238] C. Frenzel, P. Jörcchel, E. Hey-Hawkins, *Chem. Commun.* **1998**, 1363-1364.
- [239] M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 141-151.
- [240] M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 51-63.
- [241] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2025-2031.
- [242] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, J. Knizek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 215-220.
- [243] M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1035-1040.
- [244] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2421-2426.
- [245] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581-587.
- [246] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 643-648.
- [247] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512-7516.
- [248] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734-740.
- [249] J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 5-20.

- [250] J. Langer, M. Gärtner, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1001-1004.
- [251] M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m3169.

Anhang

Publikationen

Die nachfolgende Zusammenstellung umfasst die Publikationen, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation entstanden sind.

1. „Synthese von 2,4,6-Trimethylphenylcalciumiodid und Zersetzung in THF-Lösung“
R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 624-627;
Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, *45*, 609-612.
2. „Synthesis and Spectroscopic Properties of Arylcalcium Halides“
R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2006**, *25*, 3496-3500.
3. „Heteroleptic Phenylcalcium Derivatives via Metathesis Reactions of PhCa(thf)₄I with Potassium Compounds“
M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Organometallics* **2007**, *26*, 1077-1083.
4. „Synthesis of Arylcalcium Halides – General Procedure, Scope and Limitations“
M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Synthesis* **2007**, 725-730.
5. „THF-Komplexe von extrem löslichem Bis(2,4,6-trimethylphenyl)calcium und Tris(2,6-dimethoxyphenyl)dicalciumiodid“
R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1642-1647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1618-1623.
6. „Syntheses and Structures of Alkaline Earth Metal Bis(diphenylamides)“
M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, H. Görls, D. Walther, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5118-5124.
7. „Reinvestigation of the reaction of strontium and barium with iodobenzene and molecular structure of the heavy Grignard reagent [$\{(thf)_2BaPh_2\}_4 \cdot (thf)BaO$] with an oxygen-centered square Ba₅ pyramid“
J. Langer, M. Gärtner, R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 1001-1004.

8. „Poly[[μ -dioxane- $\kappa^2 O:O'$ -dioxane- κO - μ -diphenylamido- $\kappa^2 N:N$ -potassium] dioxane solvate]“

M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2287-m2288.

9. „Bis(μ -diphenylamido- $\kappa^2 N:N$)bis[tris(tetrahydrofuran- κO)potassium(I)]“

M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m2289.

10. „Synthesis and Molecular Structures of Phenylamides of Calcium, Strontium and Barium – From Molecular to Polymeric Structures“

M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7678-7683.

11. „Arylphosphanide Complexes of the Heavy Alkaline Earth Metals Calcium, Strontium and Barium of the Formula (thf)_nM[P(R)Aryl]₂“

M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2025-2031.

12. „*trans*-Bis(1,2-dimethoxyethane- $\kappa^2 O:O'$)diiodido(tetrahydrofuran- κO)calcium(II)“

M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m3169.

13. „Synthesis and derivatization of naphthylcalcium halides as well as degradation in THF solution“

M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 221-227.

14. „Arylphosphanide Complexes of the Alkaline-Earth Metals Magnesium, Calcium, Strontium, and Barium of the Formula (THF)_nM[P(H)Ph]₂ and Formation of Potassium Diphenylphosphinomagnesiates“

M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1397-1405.

15. „Synthesis and structural variations of substituted phenylamide complexes of the heavy alkaline earth metals calcium, strontium and barium“

M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2008**, 1574-1582.

Review-Artikel

„Arylcalcium-Verbindungen: Synthesen, Strukturen, physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten“

M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1994-2001;
Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, *46*, 1950-1956.

“Heavy Grignard Reagents: Challenges and Possibilities of Aryl Alkaline Earth Metal Compounds”

M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292-6306.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2005 bis Januar 2008 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen für die interessante Aufgabenstellung, die stete Diskussions- und Publikationsbereitschaft, die freundliche Unterstützung sowie für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas bedanken. Außerdem bin ich ihm wegen der Anfertigung des Erstgutachtens zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. Dirk Walther danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Weiterhin bin ich den Mitarbeitern der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät zu Dank verpflichtet, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Für die analytischen Arbeiten danke ich Frau B. Rambach, Frau A. Bleyer und Herrn Dr. M. Friedrich für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren; Frau S. Schönau, Frau M. Heineck, Frau H. Naumann und Herrn Dr. W. Poppitz für die Aufnahme von Massen- und Infrarot-Spektren sowie Gaschromatogrammen; Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung von Elementaranalysen und ganz besonders bei Herrn Dr. H. Görls für die Ermittlung der Röntgenstrukturdaten vieler Verbindungen.

Ganz besonderer Dank gebührt Herrn Dr. R. Fischer für die zahllosen Diskussionen, in denen viele Probleme erörtert und offenen Fragen geklärt werden konnten, sowie für das nette Arbeitsklima. An diesem hatten auch Herr Dr. A. Martin, Herr Dr. J. Langer, Herr Dipl.-Chem. S. Kriek, Frau R. Gollmick, Frau R. Schadewald, Frau R. Suxdorf, Frau E. Wenske und alle hier nicht namentlich genannten Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Westerhausen einen ebenso großen Anteil.

Meiner Frau Cecília, meinen Eltern Barbara und Theodor, meinen Großmüttern Ruth und Elfriede und meiner Schwester Bettina danke ich für die großartige und kontinuierliche Unterstützung während der gesamten Promotionsphase.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Martin Gärtner
Geburtsdatum: 29.03.1980
Geburtsort: Blankenburg (Harz)
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet seit 27.05.2006 mit Cecília, geb. László
Vater: Theodor Klaus Gärtner, geb. am 19.11.1937 in Blankenburg (Harz)
Mutter: Barbara Renate Gärtner, geb. Todt, geb. am 28.01.1947 in Calbe (Saale)

Schul Ausbildung

1986 – 1990 Grundstufe der „Otto-Grotewohl-Oberschule“ in Blankenburg
1990 – 1996 Realschulbildungsgang an der Realschule „Am Regenstein“ in Blankenburg
25.06.1996 erweiterter Realschulabschluss
1996 – 1999 Fachgymnasium Wirtschaft und Verwaltung an den „Berufsbildenden Schulen des Landkreises Wernigerode“ in Wernigerode, Schwerpunktfächer: Betriebs- und Volkswirtschaftslehre und Mathematik
30.06.1999 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07.1999 – 04.2000 Grundwehrdienst bei 3./Transportbataillon 801 in Lippstadt, Ausbildung zum und Verwendung als Militärkraftfahrer

Hochschulausbildung

10.2000 – 09.2003	Basisstudium Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Wahlpflichtfach: Bioanorganische und Bioorganische Chemie
04.09.2003	Abschluss des Basisstudiums Chemie
09.2003 – 09.2004	Schwerpunktstudium Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Vertiefungsfach: Metallorganische Chemie und Katalyse
09.2004 – 05.2005	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. D. Walther mit dem Thema: „Aromatisch substituierte nickelacyclische Carboxylate als metallorganische Bausteine für die organische Synthese“
31.05.2005	Abschluss des Studiums der Chemie und Erlangung des akademischen Grades „Diplom-Chemiker“
31.08.2005	Annahme als Doktorand an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena
09.2005 – 02.2006	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Westerhausen
03.2006 – 02.2008	Chemiefonds-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie (FCI), dem Verband der Chemischen Industrie e.V. (VCI) untergeordnet
ab 01.03.2008	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Westerhausen

Jena, den 29.03.2008

Martin Gärtner

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 29.03.2008

Martin Gärtner